

**ANNALEN**  
**DER**  
**P H Y S I K**  
**UND**  
**C H E M I E.**

---

**HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN**

**VON**

**J. C. POGGENDORFF.**

**HUNDERT UND ELFTER BAND.**

**DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SIEBEN UND ACHTZIGSTER.**

---

**NEBST ZWEI KUPFERTAFELN UND SECHS STEINDRUCKTAFELN.**

---

**LEIPZIG, 1860.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**



**ANNALEN**  
**DER**  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

---

**BAND CXI.**

1884

11

1884

1884





**ANNALEN**  
DER  
**P H Y S I K**  
UND  
**C H E M I E.**

---

**VIERTE REIHE.**

---

**HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN**

**VON**

**J. C. POGGENDORFF.**

---

**EIN UND ZWANZIGSTER BAND.**

---

**NEBST ZWEI KUPFERTAFELN UND SECHS STEINDRUCKTAFELN.**

---

**LEIPZIG, 1860.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.**

RECEIVED

1891

RECEIVED

1891

RECEIVED

1891

RECEIVED

1891

RECEIVED

RECEIVED

RECEIVED

RECEIVED

RECEIVED

RECEIVED

# **I n h a l t**

des Bandes CXI der Annalen der Physik und Chemie.

## **Erstes Stück.**

	Seite
I. Ueber das Entstehen und das VVachsen der Krystalle, nach mikroskopischen Beobachtungen; von L. Frankenheim . . . . .	1
II. Ueber die Aenderungen, welche die Modification des mittleren Volums durch Aenderungen der Temperatur erleidet; von P. Kremers . . . . .	60
III. Ueber die inneren Vorgänge, welche die Magnetisirung bedingen; von W. Beetz . . . . .	107
IV. Vorlesungs-Thermometer; von Demselben . . . . .	122
V. Bemerkungen über das neue Mikrometer des Hrn. Petruschewsky; von E. Knorr . . . . .	125
VI. Ueber scheinbare Elektricitäts-Entwicklung durch chemische Prozesse; von F. C. Henrici . . . . .	136
VII. Ueber eine neue Interferenzerscheinung dicker Platten; von P. Zech . . . . .	149
VIII. Ueber die Umstände, unter denen der kohlensaure Kalk sich in seinen drei heteromorphen Zuständen, als Kalkspath, Aragonit und Kreide, abscheidet; von G. Rose . . . . .	156

	Seite
IX. Beiträge zur Kenntniß der Constitution der Zuckersäure und der Weinsäure; von W. Heintz . . . . .	165
X. Ueber die Empfindlichkeit des menschlichen Ohrs für Höhe und Tiefe der musikalischen Töne; von F. Fessel . . . . .	189
XI. Die constante Kupfer-Kohlenkette; von J. Thomsen . . . . .	192
( <i>Geschlossen am 5. October 1860.</i> )	

## Zweites Stück.

I. Ueber das Unterschwefelnio; von H. Rose . . . . .	193
II. Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Uebermangansäure; von H. Aschoff . . . . .	217
III. Ueber die Abhängigkeit des Elasticitätsmoduls vom Atomgewicht; von H. Vogel . . . . .	229
IV. Mittheilungen aus dem Laboratorium; von R. Schneider . . . . .	240
VIII. Ueber einige Doppelsalze des Iodwismuths; von W. Linau S. 240. — IX. Ueber Kieselquecksilberfluorür, Kieselquecksilberoxydfluorid und Kieselquecksilberfluorid; von R. Finkener S. 246. — X. Ueber das Verhalten des Zweifach-Schwefelzinns gegen Iod; von R. Schneider S. 249.	
V. Mittheilungen aus der Mineralien-Sammlung des Hrn. Dr. Krantz; von G. vom Rath. . . . .	254
1. Ueber die Krystallform des Akmits S. 254. — 2. Augitkrystalle von Warwick S. 263. — 3. Gediegen Silber pseudomorph nach Sprödglasserz S. 266.	
VI. Ein neues krystallisirtes Harz (Nauckit) auf römischem Pech; von Demselben . . . . .	268
VII. Mittheilungen über interessante Krystalle aus der Mineraliensammlung der Erlanger Universität; von F. Pfaff . . . . .	273
VIII. Beitrag zur Kenntniß von in Schweden vorkommenden Yttrantal- und Yttroniob-Mineralien; von A. E. Nordenskjöld . . . . .	278
IX. Beiträge zur Kenntniß der Constitution der Zuckersäure und der Weinsäure; von W. Heintz (Schluß) . . . . .	291

# VII

	Seite
X. Bestimmung der Schwingungsrichtung des Lichtäthers durch die Polarisation des gebeugten Lichts; von L. Lorenz . . . . .	315
XI. Beiträge zur Kenntniss der chromatischen und monochromatischen Abweichung des menschlichen Auges; von F. Zöllner . . . . .	329
XII. Ueber ein pseudoskopisches Bewegungsphänomen; von W. J. Sinsteden . . . . .	336
XIII. Ueber das Fluor in der Asche von <i>Lycopodium clavatum</i> ; vom Fürsten Salm-Horstmar . . . . .	339
XIV. Beitrag zur mechanischen Wärmetheorie; von Dronke . . . . .	343
XV. Ueber die galvanische Polarisation bei unterirdisch eingegrabe- nen Metallplatten; von Ph. Carl . . . . .	346
XVI. Von der Polarisation des Lichts durch Diffusion; von G. Govi . . . . .	349
XVII. Auffindung von Baryterde im Feldspath; von Alexander Mitscherlich . . . . .	351

(Geschlossen am 20. October 1860.)

## Drittes Stück.

I. Meteoriten in Meteoriten; vom Freiherrn v. Reichenbach . . . . .	353
II. Meteoriten und Sternschnuppen; von Demselben . . . . .	387
III. Ueber die Spannkraft der Dämpfe; von V. Regnault . . . . .	402
IV. Beschreibung eines Ophthalmometers nach Helmholtz; von M. Meyerstein . . . . .	415
V. Ueber das Unterstickstoffniob; von H. Rose . . . . .	426
VI. Ueber Dibromnitroacetonitril; von Stahlschmidt . . . . .	429
VII. Freiwillige Zersetzung von Alloxan; von W. Heintz . . . . .	436
VIII. Ueber die Einwirkung des Phosphorwasserstoffgases auf die Salze der Leichtmetalle; von A. Winkler . . . . .	443
IX. Ueber die Reflexion des Lichts an der Gränzfläche zweier iso- tropen durchsichtigen Mittel; von L. Lorenz . . . . .	460
X. Bemerkung über den Ausfluss der Gase aus kleinen Oeffnungen in dünner Wand; von Segnitz . . . . .	474
XI. Ueber eine neue Beziehung der Retina zu den Bewegungen der Iris; von F. Zöllner . . . . .	481

# VIII

	Seite
XII. Ueber die ungleiche Deutlichkeit des Gehörs auf linkem und rechtem Ohre; von G. Th. Fechner . . . . .	500
XIII. Ueber die Empfindlichkeit des menschlichen Ohres für Höhe und Tiefe musikalischer Töne; von F. Fessel . . . . .	510
XIV. Ueber die Beobachtung einiger Polarisations-Erscheinungen in organischen Substanzen; von W. Steeg . . . . .	511

(Geschlossen am 10. November 1860.)

## Viertes Stück.

I. Ueber die Erregung stehender Wellen eines fadenförmigen Körpers; von F. Melde (Zweite Abhandlung) . . . . .	513
II. Ueber den galvanischen Strom, welcher sich in der Haut des Frosches zu erkennen giebt; von J. Budge . . . . .	537
III. Neue Methode der Darstellung der Aethoxansäure im reinen Zustande und über das aethoxansaure Kupferoxyd; von W. Heintz . . . . .	552
IV. Ueber das Vorkommen des Ozons im Mineralreich; von A. Schrötter . . . . .	561
V. Ueber Wolfram und einige seiner Verbindungen; von F. A. Bernoulli . . . . .	573
VI. Notiz über den Inductionsfunken; von P. L. Rijke . . . . .	612
VII. Ueber die Elektricitätsleitung durch Kohle und durch Metalloxyde; von W. Beetz . . . . .	619
VIII. Ueber das Nachleuchten im elektrischen Ei; von H. Wild . . . . .	621
IX. Versuch einer Erklärung der unipolaren Erwärmung beim galvanischen Flammenbogen; von Demselben . . . . .	624
X. Einige Bemerkungen zu Hrn. Henrici's Abhandlung über scheinbare Elektricitäts-Entwicklung durch chemische Processe; von A. Wüllner . . . . .	630
XI. Beschreibung eines leicht aus Glasröhren zu construirenden Bunsen'schen Brenners; von H. Vogel . . . . .	634
XII. Das Aeroskop; von F. L. v. Gallois . . . . .	635
XIII. Ueber pseudoskopische Wahrnehmungen; von F. Mohr . . . . .	638

XIV. Ueber das Lithion als wesentliche Bedingung zur Fruchtbildung der Gerstenpflanze; vom Fürsten Salm-Horstmar . . .	642
XV. Notiz zur Lehre vom Blitz; von J. Frick . . . . .	646
XVI. Ueber die Regulation, von M. Faraday . . . . .	647
XVII. Nachtrag zu der Abhandlung: »Ueber eine neue Beziehung der Retina etc.«; von F. Zöllner . . . . .	660

(Geschlossen am 1. December 1860.)

### Nachweis zu den Kupfertafeln.

- Taf. I. — Kremers, Fig. 1 u. 2, S. 75; Fig. 3, 4 u. 5, S. 86; Fig. 6, S. 94.
- Taf. II. — Kremers, Fig. 7 u. 8, S. 90; Fig. 9, S. 92; Fig. 10, S. 96.  
— Pfaff, Fig. 11 u. 12, S. 275; Fig. 13, S. 276.
- Taf. III. — v. Rath, Fig. 1, S. 258; Fig. 2 u. 3, S. 261; Fig. 4, S. 262;  
Fig. 5 u. 6, S. 264; Fig. 7, S. 266; Fig. 8, S. 267; Fig. 9 u. 10,  
S. 269; Fig. 11, S. 270. — Beetz, Fig. 12, S. 122.
- Taf. IV. — v. Reichenbach, Fig. 1, S. 367; Fig. 2, 3, 4 u. 5, S. 368;  
Fig. 6 u. 7, S. 369; Fig. 8 bis 14, S. 369.
- Taf. V. — v. Reichenbach, Fig. 15, S. 369; Fig. 16, S. 370; Fig. 17,  
18, 19, S. 370; Fig. 20 bis 23, S. 371; Fig. 24 bis 29, S. 372; Fig. 30  
bis 32, S. 373.
- Taf. VI. — Zöllner, Fig. 1, S. 334; Fig. 2, S. 330 u. 334. (Siehe Be-  
richtigung auf S. 499.)
- Taf. VII. — Meyerstein, Fig. 1, S. 416; Fig. 2 u. 3, S. 417; Fig. 4,  
S. 418; Fig. 5, S. 419. — v. Gallois, Fig. 6, S. 636; Fig. 7, S. 637.
- Taf. VIII. — Melde, Fig. 1, S. 515 u. 522; Fig. 2, S. 516; Fig. 3 u. 4,  
S. 517; Fig. 5, S. 519; Fig. 6 u. 7, S. 525; Fig. 8, S. 526; Fig. 9,  
S. 527; Fig. 10, S. 528; Fig. 11 u. 12, S. 529; Fig. 13, S. 531; Fig. 14,  
S. 533; Fig. 15, S. 534; Fig. 16, S. 535.

## Berichtigungen.

### Zum Aufsatz von H. Vogel.

- S. 233 Z. 15 v. o. statt: dem specifischen oder dem Atomgewicht lies:  
der specifischen Wärme oder dem Atomgewicht
- S. 234 Z. 4 v. o. statt: Kupfer 0,536 lies: Kupfer 0,593
- S. 235 Z. 10 v. o. statt:  $q \frac{\alpha m^2}{sn}$  lies:  $q = \frac{\alpha m^2}{sn}$
- S. 235 Z. 12 v. o. statt:  $\frac{\alpha m^2}{s}$  lies:  $\frac{\alpha m^2}{sn}$

### Zum Aufsatz des Fürsten Salm-Horstmar.

Darin ist Seite 339 zu berichtigen, daß es *nicht* die Asche von *Lycopodium clavatum* war, welche untersucht wurde, sondern die von *L. complanatum*, welche Pflanze auf trocknen Heiden, wenigstens gewöhnlich, in großen ringförmigen Kreisen wächst.

### Zum Aufsatz von A. Winkler.

- S. 447 Z. 1 v. o. statt: in lies: aus
- S. 452 Z. 3 v. u. statt: leichter lies: lichter
- S. 453 Z. 6 v. o. Nach: »lösten sich« hinzuzusetzen: in Wasser
- S. 453 Z. 7 v. u. statt: in lies: und
- S. 455 Z. 8 v. o. statt: andere lies: niedere
- S. 456 Z. 11 v. u. statt: Lösen lies: Kochen
- S. 457 Z. 6 v. u. statt: andere lies: niedere
- S. 458 Z. 17 v. o. statt: größerer lies: gehöriger

### Zum Aufsatz von Segnitz.

- S. 474 Z. 2 v. u. ist nach dem Wort »Zugrundlegung« einzuschalten:  
des Mariotte'schen Gesetzes und Vernachlässigung
- S. 478 in Formel (VIII) statt:  $\frac{p_0 + p_1}{2p}$  lies:  $\frac{p_0 + p_1}{2p_0}$



---

I. *Ueber das Entstehen und das Wachsen der Krystalle nach mikroskopischen Beobachtungen; von Frankenheim.*

---

1. Die Fernwirkung.

Der an der Spitze der Krystallkunde stehende Satz, daß die Bildung der Krystalle auf Kräften beruhe, die bloß in unmerklicher Entfernung, d. h. in Berührung wirken, ist schon von Lavoisier einer unrichtigen Angabe von Beaumé gegenüber behauptet worden. Dennoch werden von Zeit zu Zeit Versuche angeführt, nach welchen sich die Krystallisationskraft durch Firniß, Glimmer und sogar durch eine mehrere Millimeter dicke Schicht Flüssigkeit verbreiten soll.

Ein Alaun-Krystall z. B. soll in einer gesättigten Lösung auch dann in parallelen Schichten fortwachsen, wenn er mit einer dichten Firnißschicht bedeckt ist. Dieses ist jedoch, wie ich schon vor vielen Jahren (Pogg. Annal. 1836. Bd. 37, S. 518) durch mikroskopische Beobachtungen nachgewiesen habe, so wenig der Fall, daß sogar der allen chemischen Reactionen sich entziehende Ueberzug, mit dem sich die Körper an der Atmosphäre bedecken, hinreichend ist, ihren Einfluß auf die Krystall-Bildung zu hemmen. Aber eine Firnißschicht ist selten dicht genug um den Krystall vor dem Eindringen einer Flüssigkeit, wie vor chemischen Einflüssen vollständig zu schützen. Die kleinste Unterbrechung des Firnisses genügt, um die parallele Ausscheidung krystallinischer Theile aus dieser Stelle zu bewirken. Diese ziehen sich dann über den Firniß oder was sonst die Verbindung gestört haben mag, hin und geben dem Ganzen das Ansehen eines einfachen Krystalls. Aber

an der Leichtigkeit, mit welcher sich diese Schicht ablösen läßt, kann man erkennen, daß sie nur an wenigen Stellen stetig mit dem Krystall verbunden ist. Aehnliche Resultate haben auch Kopp (Annal. der Chem. 1855, Bd. 94, S. 118) und Senarmont (Pogg. Ann. Bd. 100, S. 162 und *Comptes rendus* T. 43, p. 799) in neuerer Zeit erhalten.

Man glaubt ferner gesehen zu haben, wie Kryställchen, die in einer gesättigten Lösung schweben, sich bald anziehen, bald abstofsen, sich aber zuletzt dennoch vereinigen; wie sich besonders größere an den Wänden oder an dem Boden des Gefäßes liegende Krystalle durch Anlegen von schon gebildeten Krystallen vergrößern.

Was die Abstofung betrifft, so ist sie natürlich nur scheinbar; sie ist fast nur die Fortsetzung derselben Bewegung, welche die Krystalle einander näherte. Aber auch eine Anziehung findet zwischen gleichartigen Krystallen in keiner anderen Weise statt als zwischen heterogenen Körpern, als zwischen dem Krystall und dem Glase des Gefäßes. Die festen Theilchen, die sich treffen, bleiben an einander hängen, sie legen sich, sie mögen gleichartig seyn oder nicht, am leichtesten mit ihren größten Flächen an einander; es lagert sich ein Plättchen auf das andere, und es drehen sich, wenn Bewegung möglich ist, die Stäbchen so, daß die Hauptrichtungen parallel werden und bei dem Fortgange der Krystallisation wachsen sie an einander fest.

Aber damit ist auch die Wirkung vollendet. Ich habe bei sorgfältigen Beobachtungen in dicken Tropfen, welche den Bewegungen mikroskopischer Krystalle ein genügendes Feld darbieten, und in denen eine große Menge von Krystallen schwebte, zwar oft gesehen, daß die Krystalle wie andere in der Flüssigkeit schwebende Theile sich näherten und entfernten und auch an einander legten. Aber eine Verbindung zweier von einander unabhängig gebildeter Krystalle in einer parallelen oder zwillings-ähnlichen Lage habe ich niemals wahrgenommen. Während sich z. B. Gyps aus einer Lösung stets parallel an einem Plättchen Marienglas ausscheidet, lagern sich in der Lösung schwebende Gyps-

kryställchen zwar mit ihrer Hauptrichtung auf der Platte, aber die übrigen Richtungen sind nur zufällig. Die Gypskryställchen würden sich ebenso auf Glas lagern.

Jamin, der die Beobachtung gemacht hat, daß das spec. Gewicht einer krystallisirenden Lösung in der Nähe eines Krystalls kleiner ist als in einiger Entfernung von ihm, erklärt dieses durch eine unmittelbare Wirkung des Krystalls auf diese Theile der Flüssigkeit. Wir werden sehen, daß sie bloß Folge einer Uebersättigung ist.

## 2. Ueberschmelzung und Uebersättigung.

Es giebt eigentlich, wie Lowitz<sup>2</sup> schon 1794 in einer trefflichen Abhandlung (*Nov. comm. Petropol. T. XI, p. 271*) nachgewiesen hat, nur eine Bedingung, welche das Bestehen einer Flüssigkeit unterhalb ihres Frierpunktes vollständig verhindert, nämlich ihre Berührung mit einem Krystalle gleicher Art. Außerhalb dieser Berührungsfläche kann sich eine Flüssigkeit, an welchen Körper sie auch gränzen und wie sie auch bewegt werden mag, stets mehr oder weniger unter ihren Frierpunkt abkühlen ohne zu erstarren. Sobald sich aber ein Krystall an einer Stelle gebildet hat, pflanzt sich die Krystallisation von Theilchen zu Theilchen so lange fort, bis kein Theil, dessen Temperatur unter dem Frierpunkt geblieben ist, noch flüssig ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Tropfen erstarre, ist daher um so geringer je kleiner er ist, und während ein einige Centimeter großer Tropfen z. B. von Schwefel, nur unter sehr günstigen Umständen 10 bis 20° unter seinem Schmelzpunkte flüssig bleibt, ist nichts leichter, als ihn in einer offenen Glasschale in zahlreichen mikroskopischen Tröpfchen bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten.

Auch Niederschläge, sowohl aus chemischen Verbindungen, wie aus bloßen (cohäsiven) Auflösungen, treten sogar dann leicht in Tropfen auf, wenn sie in normalem Zustande bei der Temperatur ihrer Bildung fest seyn würden. Diese meistens sehr kleinen Tropfen erstarren gewöhnlich nach einiger Zeit bald zu einem einzigen Krystall, bald zu

einer Krystalldruse, deren Individuen natürlich meistens so klein sind, daß das Ganze sich von den noch flüssigen Tropfen entweder gar nicht oder nur durch seine Undurchsichtigkeit unterscheiden liefs.

Beide Arten von Kügelchen, die festen und die flüssigen, sind oft mit einander verwechselt worden und da man die Erscheinungen, welche man an den flüssigen wahrnahm, auch auf die festen übertrug und umgekehrt, ist man zu manchen seltsamen Hypothesen verleitet worden. Man hielt sie beide für fest, und da keine Krystallisation an ihnen sichtbar war, für amorph. Da die Tropfen aber zuweilen ihre Gestalt veränderten oder gar zusammenflossen, so erklärte man sie bald für halbflüssig, bald für hohl, wie Seifenblasen, und füllte diese mit verschiedenen Stoffen, unter andern auch mit Wärmestoff. Man ging so weit die aus den Tröpfchen zuweilen in sehr deutlicher Form hervorgegangenen Krystalle für eine flüssige Masse zu halten, welche blofs mit einer der Oberfläche eines Krystalls ähnlichen Haut umgeben sey.

Die Bildung dieser Tropfen kann am Schwefel und am Phosphor gut beobachtet werden. Wenn man eine Lösung von Schwefel in Aether unter dem Mikroskope verdampfen läfst, so bedeckt sich das Feld mit durchsichtigen Schwefel-Tröpfchen, die nach einiger Zeit theils in einzelne Krystalle, theils in Krystall-Drusen verwandelt sind, die sich durch ihre Rauheit und geringe Durchsichtigkeit zuweilen auch durch ihre Wirkung auf das polarisirte Licht sehr bestimmt von den Tropfen unterscheiden lassen. Zuweilen sieht man deutlich, wie der Tropfen an einem Punkte zu erstarren beginnt und die krystallinischen Fasern, die ihn nach allen Richtungen durchziehen bis er fest geworden ist. Mit Wasser oder Weingeist bedeckt, erhalten sich die Tropfen länger wie an der Luft, sie bewegen sich auf dem Objecttische, kleinere vereinigen sich zu einem gröfseren und erstarren oft erst dann, wenn sie mit einem fremden Körper berührt werden. Tropfen ähnlicher Art schlagen sich aus einer 60 bis 80° warmen Lösung von Schwefel in Terpentinöl

nieder, also bei einer Temperatur, welche weit unter dem Frierpunkt des Schwefels liegt.

Der Schwefel *erhält* sich also nicht nur flüssig, in einer tief unter seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur, wenn er in einer höhern gebildet war, sondern er *entsteht* auch in niedriger Temperatur und erhält sich darin wie ein über-schmolzener Körper.

In ähnlicher Weise verhält sich auch der *Phosphor*, nur mit den von seiner leichtern Schmelzbarkeit und Verbrennlichkeit herrührenden Abänderungen. Seine Lösung in Aether und Alkohol, in gewöhnlicher Temperatur unter dem Mikroskop verdampft, läßt Tropfen zurück, die wenn sie nicht mit einem fremden Körper berührt werden, lange Zeit flüssig bleiben. Sie entstehen auch und zwar in sehr grosser Menge, wenn man Wasser auf die Aetherlösung bringt. Es bildet sich zwar bald Phosphorsäure und das Wasser wird durch essigsäures Blei stark getrübt; aber dieses stört die Phosphortropfen nicht, die sich im Wasser bewegen und zuweilen zusammenfliessen.

Ein Stückchen Phosphor, in die Vertiefung eines Object-glasses gelegt und ein wenig, aber nicht bis zur Schmelztemperatur erwärmt, sublimirt und schlägt sich an einer darüber liegenden durch Aether kalt gehaltenen Glasplatte nieder. Wenn die obere Platte der untern sehr nahe ist, so ist die Erwärmung der letzten nicht einmal nothwendig. Der Phosphor legt sich an die obere Platte in Tropfen an, auch wenn ihre Temperatur unter  $0^{\circ}$  ist. Es *entsteht* also der Phosphor auch in Temperaturen, die gegen  $40^{\circ}$  unter seinem Schmelzpunkte sind, in flüssigem Zustande.

Bei dem *Schwefel* läßt sich diese Sublimation in Tropfen ebenfalls hervorbringen, nur muß die obere Platte etwas erwärmt werden, jedoch lange nicht bis zur Schmelzhitze des Schwefels.

Man darf bei diesen Versuchen nicht vergessen, daß man z. B. bei Quecksilber ein Destillat in Tropfen noch bei mehr als  $300^{\circ}$  unter dem Siedpunkte wahrnehmen kann und daß es noch zweifelhaft ist, ob der in gewöhnlicher

Temperatur bei Schwefel entwickelte Dampf mit dem bei der Siedhitze entstehenden identisch, oder ob er allotropisch von ihm verschieden sey.

Auch bei dem *Selen* ist dieses der Fall. Aber die Beobachtungen sind weniger deutlich, weil es bei dem sehr geringen Grade seiner Durchsichtigkeit oft unmöglich ist die festen und flüssigen Theile zu unterscheiden <sup>1)</sup>.

Gleicher Art sind auch die Kügelchen, welche man bei vielen Salzen durch Präcipitation ihrer Lösungen in Wasser durch Weingeist oder Säuren erhält. Es sind Tropfen, die eine Zeit lang in der Flüssigkeit schweben bis sie niederfallen und am Boden liegend früher oder später erstarren.

Man beobachtet dieses sehr deutlich an einem Tropfen gesättigter Lösung von *schwefelsaurer Thonerde* in Wasser, die durch Alkohol stark getrübt wird. Diese Trübung rührt von unzähligen Tröpfchen her, die nach einiger Zeit niederfallen und sich dort in reguläre Octaëder verwandeln. Auf ähnliche Weise verhalten sich schwefelsaures Natron, Manganoxydul, schwefelsaure und chromsaure Magnesia, Salmiak und andere leichtlösliche Salze.

Bei schwerlöslichen Salzen und solchen, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt ist diese Art von Ueberschmelzung in der Regel nicht leicht zu beobachten. Indessen kann man sie bei starker Vergrößerung noch bei dem *kohlensauren Kalk* wahrnehmen. Schon Ehrenberg hat vor langer Zeit bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Kalklösung Kügelchen beobachtet, die er für fest hielt. Am meisten hat sich Link damit beschäftigt und seine Versuche für wichtig genug gehalten, um sie nicht nur in Pogg. Ann. 1839, Bd. 46, S. 258, sondern auch in einem besonderen Schriftchen mit französischem und deutschen Text: »Ueber die Bildung der festen Körper, *De la formation des corps solides*, Berlin 1847« bekannt zu machen. Sie sind zwar größtentheils richtig, aber freilich fast immer falsch

1) Einige dieser Erscheinungen habe ich schon Pogg. Ann. 1836, Bd. 39, S. 376 beschrieben.

gedeutet. Blasen werden mit Vollkugeln verwechselt, Tropfen mit festen Körpern und kugelförmige Krystalldrüsen für einfache Krystalle gehalten. Daher glaubte er auch gesehen zu haben, daß feste Kugeln sich in einfache Krystalle verwandelten, kleine Krystalle zu größern zusammenflossen u. dergl. m. Der wichtige Einfluß der Ueberschmelzung und Uebersättigung scheint ihm, wie mehreren Andern, die sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt haben, unbekannt geblieben zu seyn.

Auch der *Wasserdampf* verwandelt sich unter  $0^{\circ}$  keineswegs immer in Eis, sondern gewöhnlich in Dunst, d. h. ein Aggregat von Wasserkügelchen, nicht -Bläschen, wie man durch Saussure's Autorität verleitet, noch bis vor Kurzem fast allgemein annahm. Die Wolken haben mit sehr seltenen Ausnahmen im Winter keine Eigenschaft, die ihnen im Sommer fehlte und auch die Regentropfen scheinen zuweilen kälter als  $0^{\circ}$  zu seyn und erst an der Erdoberfläche plötzlich zu erstarren. Die Lichtphänomene, welche eine Folge in der Atmosphäre suspendirter Eistheilchen sind, treten auch in sehr niedrigen Temperaturen nur selten ein.

Ueberhaupt sind diese Zustände, obgleich leicht zerstörbar, nicht Ausnahme, sondern Regel. Kein Körper erstarrt sogleich, nachdem er seinen Schmelzpunkt überschritten hat, und es ist wahrscheinlich, daß es zur Herstellung des normalen Zustandes stets einer fremden Ursache, z. B. der Berührung mit einem von ihm noch nicht benetzten fremden Körper bedarf, und daß diese um so leichter wirkt, je weiter der Schmelzpunkt überschritten ist.

Ganz dasselbe findet auch bei der Uebersättigung von Salzlösungen statt. An den Stellen, wo der Krystall sich bildet, scheidet sich natürlich alles überschüssige Salz aus und kann nur allmählich durch Diffusion von den benachbarten Schichten ersetzt werden. Die in der Nähe des Krystalls befindliche Flüssigkeit ist daher ärmer an Salz und specifisch leichter als die entfernteren, bei welcher die Uebersättigung noch ungestört ist. — Man ist also nicht genöthigt, diese Ungleichheit in der Dichtigkeit der Lösung

mit Jamin für das Product einer unmittelbaren Wirkung des Krystalls auf entfernte Körper zu halten.

### 3. Halbflüssige Körper.

Die Ueberschmelzung ist von bedeutendem Einfluß auf den Zustand der halbflüssigen Körper. Diese, deren Eigenschaften zwischen denen der festen und flüssigen Körper zu stehen scheinen, sind in der Regel sehr wenig stabil. Durch geringe Temperatur-Veränderungen werden sie bald fest, bald flüssig, und oft verlieren sie ihre Beweglichkeit, ohne eine Veränderung der Temperatur, bloß durch den Einfluß der Zeit. Die überwiegende Mehrheit dieser Körper ist jedoch erweislich ein mechanisches Gemisch eines flüssigen und eines festen Bestandtheils, die sich nicht zu einer homogenen Masse durchdringen, sondern nur neben einander liegen.

Der Gyps, der aus einer verdünnten Lösung von salzsaurem Kalk durch Schwefelsäure gefällt wird, besteht unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln. Aus einer concentrirten Lösung gefällt, ist der Gyps so verfilzt und mit Flüssigkeit durchzogen, daß er sich wie eine halbflüssige Masse verhält.

Wachs und alle Arten Fett oder Fettsäuren und Harze sind Gemenge eines flüssigen Theils und mikroskopischer Krystalle, die aber als Körper von fast gleichem specifischen Gewichte und starker Flächenanziehung nun schwer von einander zu trennen sind; jedoch sind die Krystalle oft zu erkennen, wenn man einen Tropfen recht dünn auf eine Glasscheibe streicht und mit einer passenden Flüssigkeit anführt. Eine ähnliche Verbindung, nur daß sich die Krystalle nicht nachweisen lassen, sind Seife und Kautschuk, der diesem Gefüge seine Elasticität verdankt.

In diesen halbflüssigen Körpern befinden sich die flüssigen Theile, welche durch den festen Bestandtheil fein vertheilt und vor Störungen geschützt sind, in einer zur Ueberschmelzung sehr günstigen Lage, so daß sie auch unter ihrem Schmelzpunkte lange flüssig bleiben und das Ganze



in einem plastischen Zustande erhalten können. Wenn die Erkaltung fortdauert, so erstarren zwar die flüssigen Theile, da dieses aber an den vielen von einander isolirten Stellen nur allmählich und in weit längeren Zeiträumen eintritt, als es bei einer stetigen Flüssigkeit der Fall seyn würde, so wird auch die Erstarrung des ganzen Körpers über einen größern Zeitraum vertheilt werden.

Dieser Uebergang wird noch durch den Umstand verzögert, daß in allen diesen Körpern ein Theil des flüssigen Bestandtheils in dem festen auflöslich ist. Bei einer gewissen Temperatur ist alles flüssig. So wie diese fällt, scheidet sich ein Theil der gelösten Stoffe aus und dieses dauert stetig fort, so lange noch ein Theil flüssig ist. Der Körper hat also in dem langen Zwischenraum der Temperaturen, wo alles fest und wo alles flüssig ist, alle Eigenschaften, die man halbflüssigen Stoffen zuschreibt. Aber er verdankt diese nicht einem homogenen Gefüge, sondern bloß der Mengung von Stoffen, von denen ein jeder einen eben so scharfen Uebergang zwischen den Aggregat-Zuständen hat, wie Wasser, Schwefel oder Zink.

Ist die Masse endlich erstarrt, so wird sie, wie fast alle Gemenge, gröbere wie feinere, sehr spröde und ohne erkennbare Zeichen von Krystallisation. Sind die Gemengtheile sehr fein, so kann sie eben so vollkommen durchsichtig seyn und aus demselben Grunde wie eine gut polirte Oberfläche das Licht regelmäsig reflectirt und bricht, je gröber sie sind und je verschiedener ihre Lichtbrechungskraft, desto geringer ist die Durchsichtigkeit und in der Regel sind daher Körper dieser Art trübe und selbst ganz undurchsichtig, obgleich die Bestandtheile für sich vollkommen wasserhell sind.

So ist's bei vielen Metall-Legirungen, bei Harz, Wachs, Gummi, einigen Zucker-Arten, denen man auch die Glas-Arten zuzählen kann, welche nach neueren Beobachtungen ebenfalls Gemenge von Kieselerde mit mehreren Silicaten sind.

Es giebt zwar halbflüssige Körper, bei denen diese Er-

klärung nicht zulässig zu seyn scheint, weil ihre chemische Zusammensetzung ganz homogen ist. Aber auch diese sind ein Gemisch zweier oder mehrerer heterogener, wenn auch elementar gleich zusammengesetzter Stoffe, die in einer Verwandlung begriffen sind, deren Endpunkte die Bildung eines homogenen Stoffes sind.

Für den *Schwefel* habe ich schon vor vielen Jahren (Pogg. Ann. 1836, Bd. 39, S. 380) nachgewiesen, daß er im gallertartigen Zustande eine Verbindung des schwarzen, auch in hoher Temperatur festen Schwefels mit einer oder zwei minder feuerfesten Schwefel-Arten ist. Der flüssige Schwefel erhält sich ungeachtet seiner Berührung mit anderm festen Schwefel auch in niedrigen Temperaturen und ich habe oft gesehen, daß die krystallinischen Schwefelfäden, die sich durch ein überschmolzenes Schwefeltröpfchen hindurchzogen und dasselbe rasch zum Erstarren brachten, an der Gränze einer andern noch flüssigen Schwefel-Art zu wachsen aufhörten, ganz so wie es bei der Berührung eines ganz heterogenen Körpers der Fall gewesen wäre. Je niedriger die Temperatur, desto langsamer ist die Umwandlung der allotropischen Körper; und so kann der Schwefel auch bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine Zeit lang flüssige Theile und dadurch seine Weichheit behalten, bis die Umwandlung ganz vollendet ist.

Auf ähnlichen Ursachen beruht die Weichheit des gewöhnlichen *Phosphors*, der niemals ganz von dem sich auch in niedriger Temperatur bildenden rothen Phosphor frei ist, die des *Selens* in gewissen Temperaturen und vieler Körper organischen Ursprungs, bei denen zur Wirkung der Allotropie noch die des Sauerstoffs und des Wassers der Luft hinzutritt. Einige dieser Umwandlungen z. B. beim Schwefel, können mit dem Polarisations-Mikroskope verfolgt werden, wo die Erstarrung einer Flüssigkeit oder die Umsetzung eines festen Körpers in einen andern allotropischen Zustand von deutlichen Polarisations-Farben begleitet ist.

#### 4. Wachsen und Ergänzen von Krystallen.

In dem in einer Flüssigkeit entstandenen und von ihr gleichförmig umgebenen Krystall müssen alle Flächen sich vergrößern ohne in ihrer relativen Ausdehnung eine Veränderung zu erfahren. Aber diese Gleichförmigkeit, auch wenn sie einmal vollständig vorhanden wäre, würde von den Strömungen gestört werden, welche aus mehreren Ursachen in der krystallisirenden Flüssigkeit entstehen und den verschiedenen Flächen den krystallisirenden Stoff in ungleichem Maasse zuführen. Verticale und horizontale Flächen werden daher, auch wenn sie eine krystallographisch gleiche Lage haben, einander niemals gleich werden.

Je kleiner diese Strömungen sind, desto gleichförmiger wird die Ausbildung seyn. Die vollkommenste Symmetrie der Gestalt haben daher Krystalle, die in einer halbflüssigen Masse von fast gleichem specifischen Gewichte anschießen, wo die Wirkungen der Schwere und die Strömungen sehr geschwächt sind. Aus diesem Grunde haben auch die im Porphyr gebildeten Krystalle eine sehr symmetrische Form.

Die aus einem Tropfen abgesetzten mikroskopischen Krystalle liegen gewöhnlich mit einer ihrer Hauptflächen auf dem Glase des Object-Tisches auf und haben parallel dieser Fläche in der Regel eine größere Ausdehnung als perpendicular darauf. Aber bei den zur Unterlage gleich geneigten Flächen läßt die Symmetrie wenig zu wünschen übrig. Das Feld ist, wo überhaupt Einzelkrystalle entstehen, mit einer Menge von Krystallen ungleicher Größe bedeckt, in denen, so lange ihr Umfang klein gegen den des Tropfens ist, die krystallographisch gleichen horizontalen Kanten nahe gleich lang sind, und auch zwischen krystallographisch ungleichen, z. B. den Seiten eines Rechtecks oder Rhomboïds findet, wie ich mich durch mikrometrische Messungen überzeugt habe, ein nahe constantes Verhältniß statt.

Wo die Abweichung in der Symmetrie zur Regel wird und sich nicht durch den Einfluß der Lage oder durch

Mangel an Stoff erklären läßt, darf man mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das Daseyn einer krystallographischen Verschiedenheit der Flächen rechnen, wenn auch die Gleichheit oder Rechtwinklichkeit einiger Winkel dagegen zu sprechen scheint. Ich werde bei einer andern Gelegenheit mehrere Beispiele davon mittheilen.

Zuweilen fehlt es dem Krystall an Stoff sich symmetrisch auszubilden. In diesem Falle treten je nach Umständen verschiedene Erscheinungen ein. Bei schneller Krystallisation pflegt die Oberfläche des Krystalls sich mit einer Menge kleiner, ihm an Gestalt ähnlicher und parallel gelagerter Krystalle zu besetzen. Da die letzten Stoffe einer verdampfenden Flüssigkeit oft eine von der Hauptmasse etwas abweichende Beschaffenheit haben, so nehmen diese Krystalle in einigen Fällen andere Nebenflächen an, aber die Lage bleibt parallel. Hat die unter dem Mikroskop sich vergrößernde Krystalltafel eine solche Lage, daß die Gränzlinie der verdampfenden Flüssigkeit einen Winkel beinahe abstumpft, so werden die von dem Winkel entfernten Theile der Schenkel noch Stoff vorfinden, wenn es den der Ecke näher stehenden daran fehlt. Dann pflegt die der Gränze zugekehrte Seite des Krystalls eine treppenförmige Gestalt anzunehmen, deren Stufen den Schenkeln des Winkels parallel und zuweilen so regelmäfsig geordnet sind, daß die Linien, welche die vorspringenden Punkte verbindet, fast gerade wird. Man muß zuweilen eine ziemlich starke Vergrößerung anwenden, um den Charakter dieser Linien kennen zu lernen, und sehr oft sind solche Scheinflächen bei Mineralien wie bei Präparaten für Krystallflächen gehalten worden.

Abweichend von der gewöhnlichen Art ist das Wachstum des Krystalls an verbrochenen Stellen. Die Theile legen sich hier nicht in parallelen Schichten an, die das Volumen vergrößern ohne die Gestalt zu verändern, sondern der vorletzte Theil wächst weit schneller und die ursprüngliche Gestalt, zwar nicht der Gröfse aber doch der Lage nach, stellt sich so vollständig wieder her, daß man

diesen Proceß mit der Reproduction bei organischen Körpern verglichen und dem Krystall ein unmittelbares Streben sich zu ergänzen zugeschrieben hat. So unter Anderen Pasteur *Comptes rendus* T. 43, p. 797.

Zur Erklärung dieses raschen Wachsthums ist es jedoch nicht nothwendig zu einem neuen Principe zu greifen. Die Ursachen sind einfacher. Die Bruchfläche des Krystalls, und zwar nicht bloß des leicht spaltbaren, besteht in der Regel aus einem Aggregate mehrerer oft mikroskopischer Ebenen. Sogar im muschligen Bruche lassen sich nicht selten bei jeder Muschel die Facetten, aus denen sie zusammengesetzt ist, deutlich unterscheiden, wie ja auch feinkörniger Marmor im Großen muschlig bricht. Man kann freilich mit einem feinen Polir- oder Auflösungs-Mittel den am leichtesten zu spaltenden Krystallen, dem Kalkspath und Gyps eine krumme Oberfläche geben, an der sich auch mit dem Mikroskop keine Bruchebene erkennen läßt. Aber je stärker die Vergrößerung, desto seltener werden diese Ausnahmen und man darf nicht zweifeln, daß auch in diesen Fällen die im Mikroskop erscheinende krumme Linie nur die Folge einer Neben- und Uebereinander-Lagerung zahlreicher kleiner Ebenen ist, welche, wenn die Bruchfläche durch Feilen oder Poliren geglättet ist, den Spaltungsflächen parallel sind, wenn durch Auflösung entstanden, diesen und andern Krystallflächen entspricht, also eine Menge ein- und ausspringender Winkel enthält.

Ein jeder Theil dieser Fläche zieht aus der umgebenden Flüssigkeit den krystallisirenden Stoff an, aber mit sehr ungleicher Intensität. An den einspringenden Winkeln, wo die Theilchen von zwei oder drei Seiten zugleich angezogen und in ihrer Lage bestimmt werden, ist die Kraft größer als an einer Ebene. Die Theilchen werden sich daher an diesen einspringenden Winkeln und Ecken mit größerer Schnelligkeit ablagern als an anderen Orten und der Krystall wird schnell wachsen, bis alle einem Individuum angehörigen einspringenden Winkel verschwunden sind.

Man kann diesen Proceß auf einer Glasplatte verfolgen,

wo viele mikroskopische Krystalle innerhalb einer gesättigten Lösung liegen. Werden die Krystalle vermittle einer feinen Spitze durchbrochen oder durch etwas Flüssigkeit oder auch durch Anhauchen theilweis aufgelöst, so bedeckt sich das Feld mit einer Menge von Fragmenten, in denen man oft keine Spur eines krystallinischen Gefüges entdecken kann.

In dieser Lösung, welche sich durch Abdampfen der Flüssigkeit bald wieder übersättigt hat, suchen nun die Krystall-Fragmente sich wieder zu ergänzen. Dieses zeigt sich zuerst in der Verwandlung der gekrümmten Gränzlinie in ein Zickzack deutlicher Kanten, die nicht selten so regelmäßig vertheilt sind, daß die Gränze bei einer schwachen Vergrößerung wie eine gewöhnliche Kante erscheint. Es ist sehr leicht auf diese Weise bei quadratischen und rhombischen Tafeln die fast geraden Abstumpfungen der Winkel zu erlangen. Wenn man die Krystalle jetzt aus der Lösung entfernt, würde man bei Würfeln unstreitig Granatoëder- und Octaëderflächen, und bei geraden Prismen des orthoklinischen Systems einzelne Flächen eines Octaëders wahrzunehmen glauben.

Wenn es dem sich ergänzenden Krystall nicht an Stoff gebricht, so verschwinden diese Scheinflächen allmählich und nach einiger Zeit hat sich das ganze Feld mit Krystallen bedeckt, deren Form der frühern gleich ist. Nur sind sie selten so symmetrisch ausgebildet. Denn da die Vergrößerung einer jeden Fläche ausschließlic von ihrer Lage zu dem krystallisirenden Stoff abhängt, ohne Rücksicht auf andere krystallographisch gleiche oder ungleiche Flächen, so sieht man unter den auf diesem Wege ergänzten Krystallen viele langgezogene Rectangel und Rhomboide, wo sonst Quadrate und Rhomben gewesen waren. Zuweilen haben diese Krystalle tiefe Einschnitte, deren Gränzlinien aber denen der Hauptfigur parallel sind.

Die Leichtigkeit mit welcher treppenförmige Oberflächen sich ausfüllen, widerspricht dem Anscheine nach das häufige Vorkommen tief gefurchter Krystalle unter Umständen, wo

der Stoff nicht wohl gefehlt haben kann um die Furchen auszufüllen. Jene Furchen entstehen aber, wie aus mikroskopischen und anderen optischen Untersuchungen hervorgeht, nicht blofs durch die unvollendete Ausbildung eines Krystalls, sondern auch durch die zwillingsartige Verbindung mehrerer Individuen. Aber in den Furchen, in denen zwei Individuen an einander stofsen, ist die Krystallisationskraft nicht nur nicht gröfser als bei einer Ebene, sondern da die beiden Ebenen nicht gleichartig wirken, vielleicht ganz aufgehoben und die krystallisirenden Theile legen sich weniger in die Furchen als die Ebene und die Furchen statt ausgefüllt zu werden, erhalten sich und werden gröfser.

Eine Streifung oder Rauheit der Oberfläche, die als Regel gilt und nicht blofs Folge einer Pseudomorphose oder einer Verbindung mit isomorphen Krystallen ist, kann man fast mit Sicherheit als das Zeichen von Zwillings-Bildung ansehen.

##### 5. Schwinden und Verwittern der Krystalle.

Wenn die Auflösung oder die Verdampfung eines Krystalls langsam fortschreitet, so behalten Ecken und Kanten selbst unter dem Mikroskope ihre Schärfe bei. Ueberschreitet aber die Geschwindigkeit der Abnahme eine gewisse von der Beschaffenheit der Körper abhängige Gränze, so runden sich die Kanten merklich ab und zuweilen in einem so hohen Grade, dafs die Spur einer geraden Linie gänzlich verloren geht.

In seltenen Fällen werden jedoch die Ecken schärfer, die Flächen concav. Ich habe dieses am schwefelsauren und kohlensauren Kali, am kohlensauren Natron und in mikroskopischen Chlornatrium - Krystallen beobachtet. Am Kalkspath wurden zuweilen die Ecken rund und die Flächen dennoch concav. Jedoch treten diese abnormen Veränderungen nicht bei allen Varietäten der genannten Krystalle auf und können nur von Sprüngen oder anderen Störungen des Gefüges herrühren. Ich habe sie blofs angeführt, weil es auch natürliche Krystalle giebt, deren Gestalt



von derselben Ursache herrührt. Viele Krystalle werden durch theilweise Auflösung rauh, drusig, gestreift; es treten neue Flächen auf und es verschwinden andere, z. B. beim Rohrzucker, wenn er in Wasser gelegt wird. Diese Veränderungen gehören mit den verwandten, welche beim Anwachsen eintreten, in das Gebiet der Nebenflächen.

Das *Verwittern* der Krystalle ist ein Proceß, welcher der Umwandlung durch Allotropie sehr ähnlich ist. Es tritt ein, wenn ein fester Körper einen flüssigen oder gasförmigen Bestandtheil verliert, ein Salz z. B. einen Theil seines Hydrat-Wassers. Nun ist wahrscheinlich eine jede Hydrat-Stufe an eine gewisse Temperatur gebunden, in niedrigeren Temperaturen bindet das Salz eine größere Menge Wassers, in höheren eine kleinere oder wird ganz wasserfrei. Aber diese Gränze ist nicht so scharf, daß sie nicht überschritten werden könnte, und zwar erhält sich nicht nur die wasserärmere in niedriger Temperatur, sondern auch die wasserreichere in einer höhern als die normale ist.

Bei dem *Kochsalz-Hydrate* soll die Gränze etwa  $-10^{\circ}$  C. seyn und in höheren Temperaturen das wasserfreie Salz entstehen. Aber aus einem Tropfen einer Kochsalzlösung sieht man das Hydrat noch bei  $+15^{\circ}$  und darüber anschiefen, und es erhält sich auch in dieser Temperatur, wenn es in niedrigerer gebildet war. Aber der Zustand, in welchem es sich in der höheren Temperatur befindet, ist ein labiler, ganz wie der des rhomboëdrischen salpetersauren Kalis. Durch verschiedene Ursachen, von denen die gewöhnlichste in der innigen Berührung mit einem fremden Körper besteht, die entscheidenste dagegen auch hier in der Berührung des Hydrats durch einen Krystall des wasserfreien Salzes, wird die Zersetzung an der berührten Stelle eingeleitet. Das Hydrat zerfällt hier in Wasser und wasserfreies Chlornatrium und sie pflanzt sich von Theilchen zu Theilchen fort bis der ganze Krystall zerfallen ist. Ich habe diese in mehreren Beziehungen interessanten Erscheinungen (Pogg. Ann. 1836 Bd. 37, S. 638) beschrieben.

Leichter als beim Chlornatrium, dessen Hydrat zuweilen



zu schnell zerstört wird, läßt sich dieser Vorgang bei dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron und dem Borax beobachten. Diese Salze zerfallen unter dem Mikroskope ebenfalls in Wasser und ein wasserärmeres Salz. Von einem oder mehreren Punkten ausgehend, schreitet die Verwitterung vor, aber so, daß sie sich anfangs am Rande des Krystalls hinzieht und erst von da aus langsam nach dem Innern fortschreitet, bis der ganze Krystall zersetzt ist.

Im Großen ist dieser Proceß weniger deutlich zu beobachten, er folgt aber auch hier demselben Gesetze. Faraday (Pogg. Ann. 1834, Bd. 33, S. 186) hat mehrere leicht verwitternde Salze, kohlen-saures, phosphorsaures, schwefelsaures Natron, Jahre lang leicht mit Papier bedeckt, ohne Veränderung aufbewahrt. Aber sobald sie geritzt wurden begann die Efflorescenz und schritt vor, bis sie alle Theile, die ihr Wasser verlieren konnten, d. h. die oberflächlichen Schichten, ergriffen hatte.

Bei mikroskopischen Tafeln dringt die Veränderung durch den ganzen Krystall. Dieser wird dadurch zuweilen in eine körnige Masse verwandelt, deren Gestalt, obgleich rauh, mit der des Hydrats übereinkommt. Zuweilen besteht der neue Körper aus parallelen Fasern, deren Richtung immer einer Hauptkante des früheren Krystalls parallel ist. Nicht selten habe ich einen Krystall gesehen, der nach einer Seite hin fortwuchs, während er an der entgegengesetzten zerstört wurde.

##### 5. Die Zwillings-Formen.

Das Mikroskop erlaubt die Bildung der Zwillinge unter Umständen zu beobachten, in denen sie sich dem bloßen Auge entziehen würde. Ein Stab, der sich in der Flüssigkeit vergrößert, sendet von Zeit zu Zeit Aeste aus, diese wiederum andere Aeste und so fort. Die Winkel, welche Stamm und Aeste mit einander machen, können in der Regel sehr gut gemessen werden, auch wenn der Querschnitt und die Endflächen nicht meßbar sind. Die Be-

ständigkeit der Winkel und die Polarisation des Lichts lassen in der Regel keinen Zweifel, daß es verschiedene aber nach festen Gesetzen verbundene Individuen sind.

Das Fortwachsen findet jedoch niemals ausschließlich in der neuen Richtung statt; es bleibt, während ein Theil sich abweichend lagert, ein anderer Theil der alten Richtung treu, so daß der fortwachsende Krystall sich beim Eintreten der Zwillings-Bildung stets in zwei Arme spaltet, von denen der eine als dessen Fortsetzung angesehen werden kann. Daß sich an einen Krystall gleichzeitig zwei Arme in Zwillings-Lagen abzweigten, habe ich noch nicht beobachtet. Wenn ein Krystall sich nach zwei Seiten hin in Zwillingsbildungen ausbreitete, wenn z. B. bei einem rhombischen Prisma sich an beide Seitenflächen Zwillingskrystalle anlegten, so geschah dieses immer an zwei einander nicht genau gegenüberstehende Seiten. Die beiden Zwillings-Lagen sind ganz unabhängig von einander.

Die Zwillinge sind jedoch nicht immer eine spätere Bildung. Man findet sie sehr oft in eben entstandenen, im Mikroskope kaum wahrnehmbaren Krystallen und zwar, wenn die Individuen eine gleiche Lage zum Object-Tische haben, von so übereinstimmender Gestalt und Größe, daß der Krystall schon im Momente der Entstehung ein Zwilling oder Vielling gewesen seyn muß.

Eines der schönsten Beispiele dieser Bildung findet sich an den Schneeflocken, die immer aus drei oder sechs einander fast gleichen, gesetzmäßig verbundenen Individuen bestehen, an die sich während des Fallens andere nach ähnlichen Gesetzen gelagert haben. Unter den Präparaten kommen Kreuze von fast gleichen Armen vor, bei Gyps und Magnesia, die aus ihren Auflösungen durch Abdampfen krystallisiren, bei sublimirtem Selen, Schwefel, Salmiak und bei einer Menge von Salzen, z. B. salzsaurem Baryt, neutralem und saurem schwefelsauren Kali, die durch Weingeist oder Säuren aus ihren Lösungen präcipitirt werden. Sehr regelmäßige mehrarmige Sterne entstehen aus Salmiak, Kohlen-Jodid u. a. m.

So weit meine Beobachtungen reichen, entstehen die beiden Zwillings-Individuen, die Fortsetzung des früher gebildeten und der neue Krystall immer gleichzeitig.

Nach einigen Angaben sollen auch zwei in einer Flüssigkeit schwebende Krystalle sich nach Zwillings-Gesetzen an einander legen. Ich habe schon oben angeführt, daß es mir bei aller Aufmerksamkeit nicht gelungen ist, eine solche von der Krystallisations-Kraft abhängige Lagerung bei einem Krystall von wahrnehmbarer Größe zu beobachten. Diese Lagerung gehört nur dem *werdenden* Krystalle an, bei zwei schon gewordenen Krystallen hängt die Verbindung nur von dem Gesetze der Schwere und der Adhäsion ab.

Was die merkwürdigen, bei verschiedenen Mineralien vorkommenden Gebilde aus mehreren symmetrisch verbundenen Individuen betrifft, so sind sie unstreitig schon als Zwillinge oder Viellinge entstanden und haben sich unter günstigen Umständen zu einem symmetrischen Ganzen ausgebildet, das sich von einfachen wohlgebildeten Krystallen oft nur mit Hülfe des Polarisations-Apparates unterscheiden läßt. Man ist dadurch verleitet worden mehrere Varietäten Feldspath und Harmotom, vielleicht auch Uranit und Apophyllit einer krystallographisch höheren Klasse zuzuweisen als ihnen gebührt. Sehr wahrscheinlich sind auch die hexagonal-anschießenden Krystalle von *schwefelsaurem* und *chromsaurem Kali* nur die Endglieder einer Reihe von Varietäten, welche durch Ueberlagerung mehrerer Individuen ihren optisch zweiaxigen Charakter um so vollständiger verlieren, je symmetrischer die Lagerung ist. Ganz so wie es auch beim Glimmer, dem Chlornatrium-Zucker und in Beziehung auf die Rotation der Polarisations-Axe, beim Amethyst der Fall ist.

Durch eine ähnliche Gruppierung verlieren viele hemiëdrische Krystalle ihre charakteristischen Eigenschaften. Diamant erscheint mit voller Flächenzahl, Amethyst ohne die dem Quarz eigenen hemiëdrischen Flächen u. a. m.

## 6. Krystall-Complexe.

Wenn ein zur Zwillings-Bildung geneigter Krystall fortwächst, so wiederholt sich die Theilung gewöhnlich in kurzen Zwischenräumen, und nach Beendigung der Krystallisation ist eine sehr große Anzahl von Individuen, oft mehrere Hundert auf einer Längen-Linie, durch Zwillings-Gesetze mittel- oder unmittelbar mit einander verbunden. Wir wollen diese Gruppe einen *Krystall-Complex* nennen.

Die Krystalle eines solchen Complexes, in ihrem Wachstume durch die Neben-Krystalle verhindert, bilden sich niemals symmetrisch aus und sind, auch wenn ihr Volumen einige Cubik-Linien beträgt, schwer zu bestimmen. Bei geschmolzenen Körpern, wo sich solche Complexe von dem zuerst erstarrten Punkte ausgehend weit in die Masse hinein verbreiten, erlangt man oft große meßbare Krystalle, wenn man, während die Krystallisation noch fort-dauert, die geschmolzene Masse abgießt, z. B. bei Wis-muth, Schwefel.

Man sieht bei solchen Complexen zuweilen lange, in der Regel stark gekrümmte Stäbe, die Enden meistens ausgebildet; aber eine der Seitenkanten oder auch beide sind raub. Man könnte sie für Prismen halten, wenn nicht eine genaue Untersuchung zeigte, daß sie aus einer großen Anzahl zwillingsartig an einander gereihter Individuen bestehen. Zuweilen sind zwei und mehr solcher Reihen parallel ihrer Längen-Richtung mit einander verbunden. Die Seitenkanten dieser Stäbe haben unter dem Mikroskope ein- und ausspringende Winkel. Stäbe dieser Art kommen in allen krystallographischen Classen vor und sind in einigen Fällen für einfache Krystalle gehalten worden.

Noch häufiger als diese Formen sind Aggregate wirklicher Stäbe mit geradlinigter Begrenzung, wobei zwar oft kein einziger Winkel innerhalb eines Krystalls meßbar ist, aber die Winkel zwischen verschiedenen Individuen sich mit dem mikroskopischen Goniometer sehr leicht bestimmen lassen. Hierbei treten zwei allerdings durch jede Mittel-

stufe verbundene Formen auf, die parallel und die concentrisch faserige.

Die *parallele* ist bei Weitem die häufigere Form. Es giebt, die tesserale Krystalle ausgenommen, wenige, die man nicht in dieser Form aus ihren Lösungen erlangen könnte. Sie besteht darin, daß sich an einen Krystall ein zweiter, an diesen ein dritter nach demselben Zwillingsgesetz anlegt, aber so, daß er dem ersten parallel liegt; der vierte entspricht wieder dem zweiten u. s. f., so daß für sämtliche Krystalle des Complexes nur zwei verschiedene Stellungen stattfinden. Unter dem Polarisations-Mikroskop verschwindet gewöhnlich bei einer gewissen Lage des Object-Tisches zu den Polarisations-Axen die eine Abtheilung, in einer andern Lage die zweite Abtheilung der Krystalle des Complexes.

Das Feld erlangt dadurch ein völlig *dendritisches* Ansehen. Es wird mit langen, parallelen Stäben und sich verzweigenden Seiten-Armen bedeckt, die sich an ihren Enden, wo es nicht an Raum fehlt, zu großen Krystallen ausbreiten.

In einigen Fällen, wozu auch diejenigen gehören, wo der Krystall gleich anfangs aus mehreren Individuen bestand, ist die Anzahl der Stellungen größer als zwei, indem z. B. an einem rhombischen Prisma die Dendriten von beiden Prismaflächen oder von vier Octaëderflächen ausgehen. Aber das Charakteristische dieser Form, die Rückkehr der mittelbaren Zwillinge in die ursprüngliche Lage, wird dadurch nicht aufgehoben.

In dem tesserale Systeme, wo langgezogene Stäbe nur als Anomalie vorkommen, sollte es eigentlich keine Dendriten geben. Dennoch kann man sie fast bei jedem Krystall hervorbringen, unter andern sehr deutlich bei dem Silber, dem Salmiak, dem chlorsauren Natron. Aber die Arme, aus denen diese Dendriten bestehen, sind nicht einfache Krystalle, sondern wie die oben beschriebenen Stäbe, wiederum Aggregate sehr vieler zwillingsartig verbundener Individuen.

Das andere Extrem der Faser-Bildung, das *concentrisch strahlige*, besteht darin, daß das dritte Individuum sich dem zweiten, zwar nach ähnlichen Gesetzen anlegt, wie dieses dem ersten, aber ohne dem ersten parallel zu werden. Wenn wir daher annehmen, daß die Längenaxe sämtlicher Krystalle in *eine* Ebene falle und der Winkel zwischen zwei benachbarten  $= \alpha$  sey, so würde der Winkel zwischen den Axen des dritten und ersten Krystalls  $= 2\alpha$  seyn u. s. w. Es wird also ein Krystall nur in ganz speciellen Fällen einem andern parallel werden, in der Regel werden sie sich nach allen Richtungen hin vertheilen und dieses in noch höherem Grade der Fall seyn, wenn die Axen nicht in eine Ebene fallen.

Die concentrische Bildung ist natürlich nur scheinbar. In einer übersättigten oder überschmolzenen Flüssigkeit beginnt, durch irgend einen Zufall erzeugt, die Krystallisation, und breitet sich durch zwillingsartiges Anlegen der Individuen immer weiter aus. Allmählich füllen sich die Zwischenräume, so daß das ganze Feld mit Stäben bedeckt wird, deren Zusammenhang nicht mehr kenntlich ist. Wenn die Stellen, wo die Krystalle sich abzweigen, einander nahe sind, so erscheint der ganze Complex von Stäben beinahe concentrisch, obgleich man die Verschiedenheit der Converganz-Punkte noch deutlich nachweisen kann.

Ich habe diese Form zwar seltner als die parallel faserige, aber ebenfalls bei mehreren Krystallen beobachtet, z. B. dem borsäuren Ammoniak, dem weinsäuren Natron, dem salpetersäuren Strychnin und besonders schön bei dem hippursäuren Strontian.

In der Regel geht eine Krystallisation, ehe sie sich von *einem* Punkte aus über den ganzen Tropfen verbreiten kann, auch von andern Orten aus und das Feld erscheint dann wie ein Aggregat mehrerer, von einander gesonderter, fast concentrischer Krystall-Complexe, welche durch Erstarrung der eingeschlossenen Mutterlauge mit einander verwachsen. Wenn die Complexe, die unter dem Mikroskop nur, wenn sie flach sind, und bloß nach ihrer Projection, auf die

Fläch  
allen  
von  
einze  
traul  
füge

M  
ger  
wen  
in al  
die  
welc  
ganz  
stall  
erke  
die  
der  
in e  
das  
bei  
man  
nach  
risir  
Rich

I  
Pun  
sind,  
sowe  
frem  
kraft

Wä  
in d  
jede  
deut

Fläche des Object-Tisches beobachtet werden können, nach allen Dimensionen ausgedehnt werden, so entstehen Körper von concentrisch strahligem Gefüge und kugligen Formen, einzeln und mehrfach gruppirt. Hierher gehören auch die trauben- und nierenförmigen Aggregate mit fasrigem Gefüge, die bei vielen Mineralien häufig vorkommen.

Man hat nicht selten Gelegenheit, die Entstehung fasriger Afterformen unter dem Mikroskope zu beobachten, wenn prismatische oder tafelförmige Krystalle verwittern oder in allotropische Formen übergehen. Hierbei werden zwar die Umrisse der Krystalle durch die starke Erschütterung, welche die Umwandlung zu begleiten pflegt, gewöhnlich ganz unregelmäßig. Allein nicht selten behalten die Krystalle auch unter dem Mikroskop ihre Schärfe bei und man erkennt die Verwandlung nur an einem trüben Hauch, der die Krystalle im Momente des Processes überzieht und an der Polarisation des Lichts. Besteht das Product desselben in einem Aggregat von körnigen Krystallen, so erscheint das Feld unter dem gekreuzten Nicol nicht dunkel, wie bei Glas, sondern in jeder Lage durchscheinend, weil wenn man das Object dreht, immer andere kleine, ihrer Gestalt nach in der Regel unkenntliche, Krystalle das Licht polarisiren. Parallele *Fasern* behalten jedoch eine von ihrer Richtung abhängige Polarisation trotz ihrer Umwandlung bei.

#### 7. Störungen der Textur.

Einen vollkommen normalen Krystall, für den in jedem Punkte in parallelen Richtungen die Cohäsions-Kräfte gleich sind, giebt es natürlich nicht; es wirken auf jeden Krystall, sowohl während seiner Bildung als nach seiner Vollendung fremde Kräfte ein, welche das Resultat der Krystallisationskraft modificiren.

Zu diesen gehört vor allen die *Schwere*. Die von den Wänden des Gefäßes oder der Oberfläche einer Flüssigkeit in das Innere hinein wachsenden Krystalle werden, wie jeder andere Körper von gleicher Länge und Gestalt, oft deutlich gekrümmt. Aber während diese Krümmung bei



nicht krystallisirten Körpern aufhört, wenn sie in eine andere Lage gebracht werden, wird die Krümmung des während sie stattfindet fortwachsenden Krystalls zum Theil bleibend und dieser behält dadurch in jeder Lage, in der er sich befinden mag, eine Störung seines Gefüges bei, die sich sowohl auf die Oberfläche als auf die Spaltungs-Richtungen erstreckt.

Wie die Schwere wirkt die *Flächen-Anziehung* auf die Gestalt des Krystalls, wenn sich dieser an die freie Oberfläche der Flüssigkeit oder des Gefäßses anlegt. Eine kleine Tafel, ein Stab, krümmen sich nach der Gestalt der Oberfläche, die sie berühren. Es legen sich in gewissen Fällen Krystalle am Glimmer unter Umständen an, die keinen Zweifel darüber lassen, daß hier eine stetige Berührung stattfindet. Aber der Glimmer ist uneben, also muß auch die Krystallplatte sich krümmen ohne ihre Stetigkeit zu verlieren.

Auch die Bewegung der Flüssigkeit, in der die Krystalle fortwachsen, muß, wenn sie dauernd ist, eine Krümmung der Krystalle hervorbringen.

Alle diese Ursachen wirken stärker auf Blätter und Stäbe als auf Körner, und stärker auf die Krystalle, so lange sie klein sind, als nachdem sie sich nach allen Dimensionen im gleichen Verhältnisse vergrößert haben. Sie bringen ferner in den Richtungen der kleineren Cohäsion eine stärkere Wirkung hervor und hängen überdies von der Lage der Krystall-Dimensionen zur Verticale ab. Die Krümmung kann daher unter verschiedenen Umständen von sehr ungleicher Größe seyn. Sie ist am kleinsten, also die Ebenheit der Flächen am größten, bei Krystallen, die in dem Innern einer Flüssigkeit entstehen, besonders wenn diese fast dasselbe specifische Gewicht wie die Krystalle und eine geringe Beweglichkeit besitzt.

Die unter gewöhnlichen Umständen gebildeten Krystalle sind daher niemals ganz eben und fast kein Krystall besteht aus einem so festen Stoffe, daß der Unterschied der Winkelmessungen nicht einige Minuten erreichte. Denn wenn zwei



convexe Flächen zusammenstoßen, so ist der mit dem Goniometer gemessene Winkel um so kleiner, je entfernter die berührte Stelle von der Kante liegt. Bei den weicheren Präparaten weichen die Beobachtungen von einander oder der Berechnung fast niemals weniger als 10 bis 15 Minuten, oft wohl 30 Minuten ab und es giebt Beispiele, wo die Krümmung der Spaltungsrichtungen mehrere Grade beträgt.

Bei den Zwillingen treten zu den schon bei einfachen Krystallen eintretenden Störungen noch andere hinzu, und die Individuen, deren Ausbildung schon durch den Neben-Krystall gestört wird, werden dadurch zuweilen ganz unkenntlich. Wenn nämlich die Temperatur bei der Entstehung der Krystalle höher oder niedrigerer war als zur Zeit der Beobachtung, so müssen die Zwillings-Krystalle wie zwei kreuzweis-zusammengekittete Gypsblättchen sich krümmen und wenn die Elasticitäts-Gränze dadurch überschritten wird, auch zerbrechen und beides, Krümmen wie Zerbrechen, scheint nicht nur bei der Erkältung geschmolzener Massen stattzufinden, sondern zuweilen auch bei der Abkühlung von Krystallen, die sich in hoher Temperatur abgesetzt haben. Nur die Krystalle des tesserale Systems sind von dieser Störung frei.

Viele Krystall-Complexe, deren Entstehung man deutlich beobachten kann, werden durch diese Ursachen verbogen, geknickt und ganz zerstört. Das Silber, welches durch Reduction seines salpetersauren Oxydes entsteht, erscheint unter dem Mikroskop anfangs in sehr feinen aber vollkommen regelmässigen Dendriten, vernuthlich lauter zwillingsartig verbundenen Octaëdern. Aber nach kurzer Zeit wird diese Bildung durch die in der Flüssigkeit nie fehlenden Bewegungen gestört und das Ganze bald in eine dem Anscheine nach amorphe Masse verwandelt. Auch beim Golde kann man diese Dendriten beobachten, aber sie werden noch weit schneller zerstört als beim Silber. Auch bei anderen Metallen, dem Zinn, Blei krümmen sich die Dendriten; aber weil die Individuen gröfser sind, wird das krystallinische Gefüge nicht so leicht verwischt.

Indessen würde, auch abgesehen von der Schwere, der Adhäsion und der Bewegung, das Gefüge eines Krystalls niemals vollkommen gleichförmig seyn, weil kein Krystall gleichförmig fortwachsen kann. Wenn er aus einer Flüssigkeit entsteht, so wird diese in der Nähe eines Krystalls bald erschöpft, das Wachsen wird unterbrochen, er wird sogar zum Theil wieder aufgelöst und es muß erst durch Diffusion oder Strömung neuer Stoff in die Nähe des Krystalls geführt und die durch Ausscheidung der Salztheile eingetretene Erhöhung der Temperatur wieder beseitigt werden, ehe er von Neuem wachsen kann. Solche Wechsel kann man an einem mikroskopischen Krystall binnen wenigen Minuten mehrere beobachten.

Aber in der Lösung schwimmen immer fremde Theile, die sich nach und nach an den Krystall anlegen und natürlich da, wo das Wachsen unterbrochen ist, in größerer Menge. Die Lösung selbst wird nicht allen Theilen der Oberfläche eines mikroskopischen Krystalls mit gleicher Schnelligkeit zugeführt. An einigen Stellen, auf deren Lage vermuthlich jene Unterbrechungen der Krystallisation einen Einfluß üben, setzen sich die Theile in großer Menge an und die Mutterlauge bleibt in kleinen Höhlungen im Innern des Krystalls eingeschlossen zurück. Diese Höhlungen können in allen Krystallen, deren Wachsthum aus Auflösungen man unter dem Mikroskope verfolgt, deutlich gesehen werden. Sie sind nicht selten parallel der nächsten Seitenlinie der Krystall-Tafel verlängert und neben einander gereiht. Nach der Mitte hin sind die Höhlungen größer und unregelmäßiger gestaltet.

Die Veränderungen, welche diese eingeschlossene Flüssigkeit in den Krystallen hervorbringen kann, sind sehr beträchtlich. Im Momente des Einschlusses, füllt sie die Höhlungen eben aus und ist gesättigt. Wenn die Temperatur steigt, so dehnt sie sich aus und bahnt sich neue Canäle, sie erweitert auch ihre Behälter, wenn sie in höherer Temperatur eine größere Lösungskraft besitzt. Beim Sinken der Temperatur zieht sie sich zusammen und setzt einen Theil

des  
wel  
fällt  
her  
dur  
Ver

Kry  
sich  
anc  
de  
ist  
war  
Sch  
den  
Die  
fort  
sie  
zur  
sach  
der  
auch  
am  
bei  
ben  
erw  
Ich  
und  
Eig  
kros  
Gra  
und

1)

n  
i  
P  
A

des gelösten Stoffes wieder ab. Aber die Veränderungen, welche eintreten, wenn die gestiegene Temperatur wieder fällt, stellen nicht nothwendig den frühern Zustand wieder her, und so bleibt der Krystall, so abgeschlossen seine Bildung sonst zu seyn scheint, dennoch beständig inneren Veränderungen unterworfen.

Zu diesen gehört auch, daß bei vielen mikroskopischen Krystall-Tafeln die Wandtheile freier von Höhlungen, durchsichtiger sind wie die inneren. Dieselbe Beobachtung hat auch Senarmont an größeren Krystallen gemacht (*Ann. de Chem. et Phys.* 1834, T. 43, p. 332). Diese helle Rinde ist also ein junges Product. Das jetzt lockere Innere war früher ebenfalls eine harte durchsichtige Oberflächen-Schicht gewesen und hatte diese Eigenschaft später durch den Einfluß der neugebildeten Oberfläche wieder verloren. Die Mutterlauge würde also das Streben haben nach Innen fortzuschreiten und dort das Salz wieder aufzulösen, das sie in der Nähe des Randes abgesetzt hatte. Man kann zur Erklärung dieser seltsamen Wanderung an zwei Ursachen denken; erstlich an jenen Einfluß des Druckes und der Cohäsion auf den Schmelz- und Sättigungspunkt der auch von Tyndall zur Erklärung mehrerer Erscheinungen am Eise benutzt ist<sup>1)</sup>; oder an die latente Wärme, welche bei der Bildung einer neuen Schicht frei wird und auch die benachbarte Schicht der Mutterlauge in den Höhlungen etwas erwärmt und sie fähig macht etwas mehr Salz aufzulösen. Ich vermag jedoch jetzt noch nicht näher darauf einzugehen, und will nur noch die Bemerkung hinzufügen, daß diese Eigenthümlichkeit der oberflächlichen Schichten bei den mikroskopischen Chlor-Natrium-Krystallen in weit geringerem Grade stattfindet als bei salpetersaurem Natron und Kali und mehreren anderen Salzen, die ich untersuchte. Be-

1) Man schreibt auch in England die erste Beobachtung über das Zusammenfrieren zweier auf einander gelegter Eisstücke von 0° Faraday i. J. 1850 zu. Sie gehört aber einem trefflichen ältern englischen Beobachter Wedgwood, der diese und verwandte Erscheinungen schon *Phil. Transact.* 1783 beschrieben hat.

kauntlich nimmt die Auflöslichkeit des Chlor-Natriums im Wasser von 0° bis 100° nur etwa  $\frac{1}{3}$  zu.

Bei der Erstarrung geschmolzener Körper fällt zwar der Einfluss einer Mutterlauge weg, der Einfluss der latenten Wärme auf die Temperatur und die Schnelligkeit der Abkühlung ist aber dafür bedeutender. Es treten auch hier Verzögerungen und Unterbrechungen ein und da die erstarrte Masse, auch wenn diese nur mikroskopisch ist, aus einer großen Anzahl von zwillings-artig verbundenen Einzel-Krystallen bestehen kann, so bleiben viele Zwischenräume übrig, deren Lage und Ausdehnung von jenen Unterbrechungen abhängig ist.

Aehnliche Unterbrechungen zeigen sich auch bei den unter dem Mikroskop fortwachsenden faserigen Complexen. Die gesammte aus vielen Individuen bestehende Krystallmasse wird bald nach ihrer Entstehung von einer krummen, oft einem Kreisbogen ähnlichen Linie begränzt und, obgleich man die einzelnen Enden der Stäbe noch erkennen kann, und jeder Stab sich unabhängig von den übrigen ausdehnt, könnte man sie für einen als Ganzes fortwachsenden oder schwindenden Körper halten. Nach einiger Zeit wird das Fortschreiten langsamer, zuweilen wird ein Theil wieder gelöst, aber bald hat sich die erschöpfte Flüssigkeit erholt und das Wachsen beginnt von Neuem, um dann bald wieder unterbrochen zu werden. Dieser Wechsel ist weit häufiger und deutlicher als bei einzelnen Krystallen, deren Größe der Flüssigkeit gegenüber weit kleiner ist als bei jenem faserigen Complexe. Eine jede Unterbrechung lässt hier sichtbare Spuren zurück und würde, wenn man Mittel besäße, die Größe des Zusammenhangs der Theile einer solchen Bildung zu prüfen, auch dadurch kenntlich werden.

Auf Bildungen im Raume angewendet, muß jede Unterbrechung dieser Art eine Fläche bilden, wo die Theile leichter von einander zu trennen sind, als an andern Stellen, und diese werden zu Absonderungs-Flächen, die oft so nah auf einander folgen, daßs man sie, wenn sie eben sind,

für Spaltungsflächen halten könnte. Jene concentrisch strahligen Bildungen, deren gewöhnlich mehrere in der Gestalt großer Kugel-Abschnitte vereinigt sind, haben daher in der Regel neben ihrem faserigen Gefüge auch noch eine sehr leicht und häufig eintretende Absonderung parallel ihrer Oberfläche, als wenn sich die Masse um einen Kern schichtenweise gelagert hätte. Zuweilen wird im Innern dieser Körper noch der feste fremdartige Kern gefunden, von dem die Krystallisation übersättigter oder überschmolzener Flüssigkeit häufig ausgeht.

#### 8. Verbindungen isomorpher Krystalle.

Es ist selten, daß eine Flüssigkeit krystallisirt, ohne sich dabei an einen festen Körper zu legen, und es ist in der Regel die Berührung mit einem unbenetzten festen Körper, welche die Uebersättigung aufhebt. Die Anwesenheit eines festen Körpers übt daher auf die Krystallisation einen beträchtlichen Einfluß aus.

Wenn dieser feste Körper ein Krystall gleicher Art ist, so ist dieser Einfluß entscheidend. Jede Uebersättigung oder Ueberschmelzung wird an der Berührungs-Stelle beseitigt und die krystallisirenden Theile lagern sich den früher gebildeten parallel. Aber wie, wenn der feste Körper nicht identisch, wenn er bloß isomorph oder ganz heterogen ist?

Was die *isomorphen* betrifft, so habe ich mich vergeblich bemüht, bei ihnen einen Einfluß auf die Ueberschmelzung aufzufinden. Kalkspath und salpetersaures Natron haben fast gleiche Gestalt; ich konnte aber niemals bemerken, daß die Anwesenheit eines Kalkspaths die Uebersättigung von salpetersaurem Natron leichter verhinderte, als irgend ein anderer Krystall. Ebenso wenig wirkten andere Salze, die ich untersuchte, wenn nicht etwa eine chemische Wirkung oder eine Auflösung eintrat. Jedenfalls steht in dieser Beziehung die Wirkung eines isomorphen Krystalls derjenigen eines gleichartigen weit nach.

Daß jedoch die Anwesenheit eines isomorphen Krystalls

nicht gleichgültig ist, geht aus der Regelmäßigkeit hervor, mit der die aus einer Lösung ausscheidenden Theile sich an einem isomorphen Krystall anlegen. Pogg. Ann. 1836 (Bd. 37, S. 519) habe ich Beobachtungen über die Lage mitgetheilt, in der sich mikroskopische Krystalle von salpetersaurem Natron an eine frische Kalkspath-Bruchfläche abgesetzt hatten. Mit Hülfe eines mikroskopischen Goniometers, das ich (Pogg. Ann. Bd. 37, S. 63) zuerst beschrieben habe und welches später auch von Andern viel benutzt ist, konnte ich die Winkel zwischen den Kanten der Rhomboëder am Natron und Kalkspath leicht bestimmen. Unter einigen hundert mikroskopischen Krystallen des salpetersauren Natrons waren nur sehr wenige, die nicht mit einer Fläche ihres Haupt-Rhomboëders auf dem Kalkspathe auflagen. Dieses würde zwar auch bei einer Glasplatte stattgefunden haben; aber während im Glase die Richtung des Rhombus keine Regelmäßigkeit zeigte, lag bei der überwiegenden Mehrheit der Krystalle des salpetersauren Natrons eine Kante parallel einer Kante der Kalkspath-Fläche, und da bei dem Unterschiede der Winkel ein Parallelismus beider Kanten unmöglich ist, lag die zweite Kante in der Regel so, daß sie mit der entsprechenden Kante des Kalkspaths etwa  $1^\circ$  machte. Seltener lagen die Krystalle wie Zwillinge auf einander, so daß die eine Kante parallel lag, die andere etwa  $160^\circ$  mit der entsprechenden Kalkspathkante machte. Daß die Diagonalen der Rhomben beider Krystalle sich einander genau parallel gestellt hätten, habe ich niemals beobachtet.

Einen größeren Einfluß als bei diesen in ihrer Löslichkeit und andern Eigenschaften sehr abweichenden Salzen übt die Isomorphie auf die Krystallisation von Salzen, die einander näher stehen. Wird ein Krystall in die gesättigte Lösung eines isomorphen Körpers gebracht, so setzt sich dieser in fast paralleler Lage auf ihm ab. Sind beide Körper zu gleicher Zeit in der Lösung enthalten, so schließt jeder Krystall, auch wenn er vorherrschend aus dem einen Körper bestehen sollte, immer auch eine gewisse Menge

des  
Unk  
I  
rago  
rietä  
Gran  
sich  
liefse  
M  
isom  
einan  
in je  
in je  
sung  
A  
Bede  
tion  
dunge  
sond  
sen I  
per  
Art  
Glas  
greg  
sehen  
setzt  
nicht  
I  
ralen  
erset  
vom  
Gew  
meng  
optis  
Amm  
lame  
I

des andern ein, von dem er sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nur unvollständig trennen läßt.

Unter den Krystall-Arten, die dem Kalkspath, dem Aragonit, dem Schwerspathe isomorph sind, unter den Varietäten des Augits, der Hornblende, des Orthoklases, des Granats u. a. m. finden sich nur wenige Krystalle, in denen sich durch die Analyse nicht isomorphe Salze nachweisen ließen.

Man hält diese Verbindungen für *molecular*, d. h. die isomorphen Bestandtheile, etwa Kalk und Magnesia vertreten einander in ihren kohlensauen Verbindungen so, daßs sich in jedem Theilchen des Krystalles in gleicher Weise, wie in jedem Theilchen einer gleichförmig gewordenen Salzlösung beide Bestandtheile vorfinden.

Allein dieser Ansicht steht, ganz abgesehen von dem Bedenken, welches aus der Lehre von den festen Proportionen hervorgeht, die Thatsache entgegen, daßs die Verbindungen von isomorphen Körpern niemals homogen sind, sondern immer den Charakter eines Gemenges tragen, dessen Bestandtheile nicht unmeßbare Theilchen, sondern Körper von merklichem Umfange sind. Weit entfernt in der Art der Mischung einer Auflösung oder auch nur einem Glase ähnlich zu seyn, welches übrigens auch nur ein Aggregat sehr feiner Theile ist, verhalten sich, wie wir gleich sehen werden, die aus isomorphen-Körpern zusammengesetzten Krystalle ganz wie diejenigen, deren Bestandtheile nicht isomorph sind.

Dieses ist sogar der Fall bei den Krystallen des tesseralen Systems, die sich, was die Form betrifft, vollkommen ersetzen können. Der *Ammoniak-Alaun* unterscheidet sich vom *Kali-Alaun* nur durch die Vertretung eines Mischungs-Gewichtes unter 71. Dennoch reicht schon eine kleine Beimengung von Ammoniak-Alaun zum Kali-Alaun hin, um optische Eigenschaften hervorzubringen, welche dem reinen Ammoniak-Alaun fehlen, nämlich die von Biot untersuchte *lamelläre Polarisation* (*Mém. de l'Institut*. 1822, T. 18).

Diese Polarisation beruht, wie die der Säulen aus Glas-



Platten, auf dem Wechsel der Brechung, welche der Lichtstrahl auf seinem Wege erfährt. Er findet nämlich Schichten von verschiedener Brechung vor und wird bei jedem Uebergange von einer Schicht in die andere, wenn diese unter schiefen Winkeln stattfindet, theilweise polarisirt, und dieses um so vollständiger, je zahlreicher die Schichten und je gröfser der Unterschied in ihrem Brechungs-Vermögen ist. Bei jenen Säulen ist es der Unterschied von Glas und Luft; bei dem Alaun wird keine Spalte wahrgenommen, die leer oder mit Luft gefüllt seyn könnte. Dagegen bemerkt man oft eine auf Schichtung deutende Streifung und diese Schichtung kann nur in dem Wechsel von Kali-Alaun und Ammoniak-Alaun bestehen. Sie findet sich allen Krystall-Flächen, bis zu einer gewissen Entfernung von der Oberfläche, parallel, eben so gut einer Würfel- oder Rhombendodecaeder-Fläche, wenn diese vorhanden sind, als den Octaeder-Flächen. Die beiden isomorphen Körper haben sich also offenbar nicht als Ganzes abgelagert, sondern schichtenweise, erst der eine und wenn dieser in der dem Krystall anliegenden Lösung erschöpft war, der andere Körper. Die Dicke der Schichten ist zuweilen dem blofsen Auge kenntlich, aber auch da, wo sie sich dem Mikroskope entziehen sollte, braucht sie noch lange nicht molecular zu seyn.

Lamelläre Polarisation findet sich auch am Steinsalz, Flufsspath und vielen anderen Krystallen des tesserale Systems, aber die Beobachtungen lassen es unentschieden, was davon den eingelagerten Schichten isomorpher Körper und was Höhlungen oder Sprüngen oder auch einer ungleichförmigen Spannung im Innern angehört. Bei Krystallen anderer Systeme wird diese Art von Polarisation durch die von der Krystallform selbst abhängige gewöhnlich verdeckt.

Was bei regelmässiger Lagerung der Bestandtheile die lamelläre Polarisation hervorbringt, das führt zur Zerstreuung der durchgehenden Strahlen, wenn die Einlagerung unregelmässig ist. Es ist eine für Mineralien nur sehr wenige Ausnahme erleidende Regel, dafs die krystallisirten Mischungen



isomorpher Körper trübe oder ganz undurchsichtig werden, auch wenn ihre Bestandtheile für sich ganz durchsichtig sind. Die kohlensauren Metalloxyde von den Formen des Kalkspaths oder des Aragonits sind in reinem Zustande ganz durchsichtig. Aber von den in der Natur vorkommenden Verbindungen dieser Art sind es nur die reinsten Varietäten; alle anderen sind mehr oder weniger undurchsichtig. Ganz übereinstimmende Resultate erlangt man bei den natürlichen schwefelsauren und phosphor- oder arseniksauren Salzen und bei den Silicaten in der Form der Augite und der Feldspathe. Unter den letztern sind die einzigen wasserhellen Varietäten der Natron-freie Adular und der Kali-freie Albit, beide von der Formel  $R\ddot{A}lSi^6$ . Aber überall wo Natron und Kali zugleich vorkommen oder gar Kalk noch hinzutritt, wird der Krystall, so regelmäsig er auch erscheinen mag, trüb oder undurchsichtig.

Uebrigens widerspricht der Ansicht, die ich hier von dem Zustande der isomorphen Verbindungen voraussetze, sogar die vollständigste Durchsichtigkeit nicht. Tabaschir und einige hydrophane Silicate erlangen ungeachtet des grossen Unterschiedes in den Brechungs-Kräften der Kiesel-Verbindung und des die Höhlungen ausfüllenden Stoffes einen hohen Grad von Durchsichtigkeit, und besäßen jene Krystalle auch die Durchsichtigkeit des Glases, so würde dieses nur ein Zeichen seyn, dafs die Gröfse der Bestandtheile, wie im Glase selbst, eine gewisse von der Differenz der Wellenlängen abhängige Gröfse nicht überschreite; wie auch die Unebenheiten der polirten Glasfläche, die ja Niemand für molecular halten wird, die Regelmäsigkeit der Reflexion und Refraction nur wenig beeinträchtigen; obgleich hier nicht der geringe Unterschied verwandter Körper, sondern der von Luft und Glas in Betracht kommt.

Allein bei den isomorphen Beimischungen von einigem Belang kommt diese Glas-ähnliche Durchsichtigkeit niemals vor und da die Unterschiede in den Brechungs-Verhältnissen der Bestandtheile in der Regel sehr gering sind, so

können die Gemengtheile eine verhältnißmäfsig beträchtliche Gröfse erreichen, ehe sie der Durchsichtigkeit in merklicher Weise schaden können.

Es ist auch da, wo die Bestandtheile grofs genug sind, um, wenn sie isolirt wären, gesehen zu werden, sehr schwer sie von einander zu unterscheiden, wenn sie zu einem farblosen Körper vereinigt sind. Bei farbigen ist es leichter und man darf nur einen Kupfer-Vitriol-Krystall, dem eine sehr geringe Menge anderer Stoffe beigemischt sind, unter dem Mikroskope untersuchen, um die Anwesenheit der Beimischung durch die wechselnde Färbung der Oberfläche zu erkennen.

Dafs die Verbindungen isomorpher Körper sich auch chemisch wie Gemenge verhalten, geht aus vielen Beobachtungen hervor. Der Aragonit verliert durch Auflösen seinen Kalk-Gehalt, aber wenig oder nichts vom Strontian. Der Cölestin wird durch Verwitterung reicher an Baryt. Das Verhalten der Verbindungen der isomorphen schwefelsauren Salze von Eisen, Kupfer, Mangan gegen Auflösungsmittel und das der Aetzmittel, deren Wirkung sich wenig ins Innere des Krystalls erstreckt, zeigt ebenfalls, dafs die isomorphen Bestandtheile eines Krystalls nur neben einander liegen, ohne sich zu durchdringen.

Bei den nicht tesseralen Krystallen ergiebt sich der Einfluß der Mischung auch in der Gestalt. Diese ist nämlich für isomorphe Körper niemals identisch, wenigstens hat sich überall, wo man die Krystallform bis auf einige Minuten bestimmen konnte, immer ein Unterschied gefunden, der bald mehrere Minuten, bald ganze Grade beträgt. Einige ganz besondere Formen, das gerade rechtwinklige und hexagonale Prisma mit der Basisfläche ausgenommen, werden daher zwei isomorphe Körper niemals denselben Raum einnehmen können, und ein aus Krystallen beider Arten bestehendes Aggregat wird in seinem Innern Höhlungen enthalten und an seiner Oberfläche Rauheiten, welche nur da für die Beobachtung verschwinden werden, wo die Gemeng-Theile selbst der Gränze der Sichtbarkeit nahe treten.

Man betrachte z. B. die dem Kalkspathe isomorphen Krystalle. Dieser selbst kommt, wenn er rein ist und nicht aus Zwillingen besteht, dem Typus eines normalen Krystalls so nah, wie wir es nur in der Natur finden. Die Krystall- und Spaltungs-Flächen sind eben und glänzend, die Durchsichtigkeit so vollkommen wie im reinsten Glase, aber dreibis vier Hunderttheile kohlensaurer Magnesia, Eisen oder Mangan, die für sich eben so durchsichtig sind wie der kohlensaure Kalk, reichen hin, um ihn milchweifs oder grau, die Oberfläche uneben, gestreift oder drusig, die Spaltungsflächen gekrümmt, unterbrochen und ungleich zu machen und Absonderungs-Flächen hervorzubringen, die dem reinen Krystall fehlen. Man findet in grofsen Sammlungen unter den zahlreichen Krystallen dieser Gruppe, in denen ein Theil des kohlensauren Kalkes durch ein isomorphes Salz vertreten ist, oft kein einziges Exemplar, in dem sich nicht sehr deutliche Zeichen einer gestörten Bildung nachweisen liefsen.

Aehnliches wird sowohl an allen anderen Mineralien, die isomorphe Beimengungen enthalten, als in künstlichen Krystallen, die nicht genügend gereinigt sind, beobachtet. Die Flächen des *ammoniakhaltigen schwefelsauren Kalis* sind weit weniger rein, die Winkel weichen beträchtlicher von einander ab als bei dem reinen Salze (nach y. Lang's Beobachtungen, Wiener Acad. Ber. 1858, Bd. 31, S. 7). Der *Kupfer-Vitriol*, der in kleinen Stücken deutliche Spaltungs-Richtungen zu haben pflegt, ist in den gewöhnlichen Krystallen, wie sie aus Fabriken kommen, kaum zu spalten.

Die isomorphen Körper lagern sich zwar regelmäfsig über einander, aber wenn ein Flächenpaar auf einander fällt und auch die übrigen einander so nahe kommen, als es der Unterschied der Winkel erlaubt, so ist doch eine vollständige Deckung, von einigen besonderen Fällen abgesehen, unmöglich. Wenn *eine* Spaltungs-Richtung auch durch alle einzelnen Krystalle hindurchgehen sollte, so wird dieses bei einer zweiten und dritten nicht stattfinden, sie werden daher matt, unterbrochen, wenn die Schichten, wie es oft der Fall

ist, sehr dünn sind, gekrümmt und schwer zu erlangen seyn. Unter denselben Umständen müssen auch die Krystallflächen wohl in einzelnen Richtungen glatt, in den übrigen aber oder in allen rauh, gestreift und gekrümmt seyn. Es werden daher auch die Winkel sowohl innerhalb desselben Krystalls als bei verschiedenen Krystallen noch mehr von einander abweichen als bei reinen Individuen.

Die Winkel, die Art der Spaltung und die Härte, die bei rauher Oberfläche ebenfalls unregelmässig wird, d. h. die Haupt-Charaktere, auf welche man sich neben der chemischen Zusammensetzung vornehmlich bei der Bestimmung einer Species stützt, verlieren daher bei den aus isomorphen Bestandtheilen gemischten Krystallen ihre Zuverlässigkeit. Ihre Eigenschaften halten keineswegs die Mitte zwischen denen der reinen Krystalle. Man sollte daher alle diese Körper, so wichtig sie technisch oder geologisch seyn mögen, aus der Reihe der wahren Krystall-Species ausscheiden und sie in den Systemen der Chemie wie der Mineralogie neben anderen Gemengen in einen Anhang verweisen <sup>1)</sup>.

#### 9. Verbindungen heterogener Krystalle.

Wenn ein Krystall in eine gesättigte Lösung gebracht wurde, so gelang es mir, isomorphe Körper ausgenommen, niemals eine Regelmässigkeit in der Lage der sich ansetzenden Krystalle zu finden. Einen besseren Erfolg als bei der Beobachtung einzelner grosser Krystalle versprach ich mir von der Beobachtung kleiner, aber sehr vieler Krystalle, die sich unter gleichen Umständen und fast zu gleicher Zeit an eine Krystallfläche absetzten. Von diesen mussten, wenn die Fläche einen Einfluss übte, alle oder doch mehrere einander parallel liegen.

1) Ich habe die in diesem Abschnitte entwickelte Ansicht schon vor mehreren Jahren bekannt gemacht, als ich mit ihr noch allein stand. Seitdem sind einige Mineralogen ihr beigetreten. Indessen ist die alte Ansicht von der Vertretung isomorpher Körper noch überwiegend vorherrschend und von einigen Analytikern sogar noch weiter ausgedehnt worden.

Die Glasplatte, auf welche der Krystall mit dem Tropfen der Lösung lag, wurde durch einen Schieber nach zwei auf einander perpendicularen Richtungen langsam bewegt, so daß alle neu entstandenen Krystalle nach und nach unter die Mitte des Fadenkreuzes gebracht werden konnten, ohne die Richtung ihrer Kanten zu ändern. Gänge von 1 Millim. Weite waren für die beiden Schrauben des Schiebers genügend und daher zweckmäfsig. Das Fadenkreuz, welches mit dem um die Axe des Mikroskops beweglichen Ocular verbunden war, wurde dann so gedreht, daß einer der Fäden einer Kante des mikroskopischen Krystalls parallel wurde. Es war nun leicht zu sehen, ob eine Richtung vorherrschte und wenn ihrer mehrere waren, konnte man an dem am Ocular befestigten getheilten Kreise den Winkel ablesen, den sie mit einander und der Kante des Krystalls machten, auf dem sie lagen.

Wo die Polarisation untersucht werden sollte, wurde das Object auf eine Scheibe gelegt, die sich um die Axe des Instrumentes so drehen liefs, daß ein unter dem Kreuzpunkt der Fäden befindlicher Krystall diese Lage beim Drehen beibehält. Die Stellung der Polarisationsebene des Mikroskops gegen das Fadenkreuz, wenn die getheilte Scheibe auf  $0^\circ$  stand, war durch einen besonderen Versuch bestimmt und dadurch liefs sich auch die Lage der Elasticitäts-Axen der mikroskopischen Krystalle nach ihrer Projection auf die Ebene des Object-Tisches leicht auffinden.

Die Beispiele einer regelmäfsigen Lagerung der mikroskopischen Krystalle gegen die krystallisirte Unterlage waren jedoch lange nicht so zahlreich, als ich erwartete. Die dünnste Schicht eines fremden Körpers, eine Schicht, mit der sich fast jeder Körper schon durch Liegen an der Luft bedeckt, ist hinreichend jede Wirkung aufzuheben. Nach einigen vergeblichen Versuchen mit natürlichen Krystallflächen beschränkte ich mich auf Körper mit leichter Spaltbarkeit und wandte zu jedem Versuche ein neues Plättchen an.

Auf diese Weise habe ich die Krystallisation vieler Salze

auf Kalkspath, Flussspath, Anhydrit, Gyps, Adular beobachtet. Unter den vielen oft mehr als 100 Krystallen, welche vor dem Fadenkreuze vorübergeführt wurden, fanden sich immer einige Gruppen von Krystallen, deren Lage innerhalb der Beobachtungsfehler parallel war. Aber die im Verhältniß zu den regellosen Krystallen geringe Anzahl derselben liefs das Resultat noch zweifelhaft. Es konnte auch von den häufig vorkommenden geradlinigen Vertiefungen herühren, welche das Anlegen von Krystallen begünstigten. Aus diesem Grunde legen sich z. B. viele Chlornatrium-Krystalle mit ihren Würfelflächen dermaßen auf die Prismen- und Pyramidenflächen des Quarzes, daß eine Kante desselben der Streifung der Quarzflächen parallel wurde.

Nur beim Glimmer ist die Beobachtung gelungen und zwar in einer so ausgezeichneten Weise, daß kein Zweifel an der Regelmäßigkeit der Lagerung bleiben kann. Eine Notiz über diesen Versuch habe ich schon längst (Pogg. Ann. 1836 Bd. 37, S. 20) gegeben. Ich habe die Untersuchung später wieder aufgenommen und mehrere neue Resultate erlangt.

Man darf jedoch nicht erwarten, daß auch in dem günstigsten Falle sich alle Krystalle in eine oder wenige constante Lagen sammeln werden. Denn da die Glimmerblättchen auf einen schon ausgeschiedenen Krystall keinen Einfluß üben, so werden alle in der Flüssigkeit selbst oder an ihrer Oberfläche gebildeten Krystalle und diejenigen, welche sich an fremde in der Flüssigkeit schwebende Theile gelegt haben, beim Herabfallen auf den Glimmer keine von diesem abhängige Gestalt und Lage annehmen. Dasselbe wird an den Stellen stattfinden, die aus irgend einem Grunde nicht vollständig benetzt sind. Es kann daher nur bei denjenigen Krystallen ein Einfluß des Glimmers zu erwarten seyn, die auf der Glimmerfläche selbst entstanden sind. Je vollständiger die Neben-Ursachen entfernt sind, desto größer wird die Anzahl und Masse der Krystalle seyn, deren Lage an die krystallographischen Linien des Glimmers gebunden sind.

Ein Tropfen Iod-Kalium-Lösung breitet sich auf einem frischgespaltenen Glimmerblättchen aus und benetzt dasselbe mehr oder weniger vollständig. Auf einem ganz reinen Glase würde die Benetzung eben so gut seyn. Aber das Glas ist selten so rein, und auf ihm, wie auf nicht frisch gespaltenem Glimmer, bildet daher das Wasser keine stetige Schicht, sondern der Tropfen steht mit der Unterlage blofs durch eine Anzahl mikroskopischer von einander getrennter Tröpfchen in Verbindung. Riefs hat eine ähnliche Beobachtung beim Glimmer gemacht. War er rein, so wurde er durch Anhauchen oder durch Liegen an feuchter Luft elektrisch leitend, d. h. die Wasserschicht war stetig; hatte er schon eine Zeit lang an der Luft gelegen und sich dadurch mit jener Schicht bedeckt, die in allen Versuchen, wo die Oberfläche von Einfluß ist, von Bedeutung ist, auch bei der Strahlung von Wärme oder Licht und bei der Elektrolyse, so bleibt er isolirend (Pogg. Ann. Bd. 67, S. 354).

Auf dem Glase krystallisirt das reine *Iod-Kalium* fast ohne Ausnahme in Würfeln, selten mit schwachen Abstumpfungen der Kanten und Ecken, niemals in Octaëdern. Auch auf dem Glimmer lagen Quadrate regellos umher, aber ein großer, zuweilen der überwiegende Theil der ausgeschiedenen Krystalle bestand in regulären Dreiecken, selten mit Abstumpfungen der Ecken, bald isolirt von einander über hundert auf einem Quadrat-Millimeter, bald in paralleler Lage verwachsen zu Figuren mit sägeförmiger Gränze; aber alle Linien den Seiten eines regulären Dreiecks parallel. Diese Krystalle wirkten eben so wenig aufs polarisirte Licht wie die Würfel, es waren offenbar sehr flache reguläre Octaëder, deren übrige Flächen sich auch an dickeren Krystallen als Randfläche der Tafel erkennen lassen. Andere Nebenflächen habe ich unter diesen Umständen nicht beobachtet.

Aber was das Merkwürdigste war, alle diese Dreiecke waren einander vollkommen parallel und der einzige Unterschied war der, daß ein Theil der Krystalle die Lage  $\nabla$ , die übrigen die Lage  $\Delta$  hatten, aber beide mit parallelen

Kanten. Die Form war also nicht bloß der Gestalt, sondern auch der Lage nach vom Glimmer bestimmt. Genau auf dieselbe Weise verhalten sich *Brom-* und *Chlor-Kalium*.

Der Glimmer wird durch diese Eigenschaft sogar ein für gewisse Fälle sehr empfindliches Reagenz auf Kalium, da eine sehr geringe Menge von Iod, Chlor oder Brom-Kalium hinreicht um diese Eindrücke hervorzubringen, während sie auf Glas fehlen.

Mit *salpetersaurem* Natron gelang der Versuch weniger leicht. Die überwiegende Mehrzahl der Krystalle bestand auf Glimmer wie auf Glas in Rhomboëdern. Aber ein Theil des Salzes krystallisirt auf Glimmer in regulären Dreiecken, d. h. in Tafeln, deren Hauptfläche die auf der Axe perpendicularen Ebene ist. Auch diese Dreiecke waren sämtlich einander parallel, unterscheiden sich aber dadurch von den Iod-Kalium-Krystallen, daß die Dreiecke dort in der Regel nur eine Lage hatten.

An diese Salze reiht sich noch das *salpetersaure Kali* in seiner rhomboëdrischen Form, das sich ebenfalls in dreieckigen rhomboëdrischen Tafeln auf dem Glimmer absetzt, und es ist wahrscheinlich, daß sich auch kohlsaurer Kalk und die ihm isomorphen rhomboëdrischen Salze in gleicher Weise ablagern würden. Ich habe jedoch noch nicht Gelegenheit gehabt, dieses zu bestätigen.

Die Richtung der Dreieck-Seiten bei allen diesen Salzen ist vollkommen übereinstimmend.

Ich habe diese Eigenschaft bei allen Glimmern gefunden, die ich untersucht habe. In den deutlich zweiaxigen Glimmern war eine Seite des Dreiecks stets nahe parallel einer der Elasticitäts-Axen des Blättchens. Es war daher merkwürdig, daß die regelmäßige Lagerung sich auch auf dem dunkelgrünen, nur in dünnen Blättern durchsichtigen Glimmer von New-York vorfand, obgleich er sich ganz wie ein einaxiger Krystall verhielt. Welcher Eigenschaft der Glimmer diese ihn vor andern Körpern, die ich untersucht habe, auszeichnende Fähigkeit verdankt, vermag ich nicht anzugeben. Vielleicht, daß die übrigen Krystalle von



hoher Spaltbarkeit entweder von der angewendeten Lösung stark angegriffen wurden, wie der Gyps; oder dafs sie wie der Kalkspath, Adular u. a. noch andere Spaltungs-Richtungen hatten, die derjenigen der Tafelfläche gleich oder fast gleich kommen. Eben so wenig kann ich nachweisen, warum diese Fähigkeit, aus Hunderten von Krystallen, die ich untersucht habe, sich blofs bei den zwei isomorphen Gruppen des Iod-Kaliums und des salpetersauren Natrons findet. Beim Chlor-Natrium habe ich keine Spur davon finden können, vielleicht weil dieses Salz auch in der gewöhnlichen Temperatur als Hydrat entsteht und erst später wasserfrei wird.

Unter den Mineralien findet sich der Glimmer oft in so fern regelmäfsig eingelagert, als seine Blättchen gewissen Krystallflächen parallel liegen und diesen dadurch den Schein einer hohen Spaltbarkeit verschaffen, die sie gar nicht oder nicht in dem Grade besitzen. Die Varietäten des Augits und der Hornblende, Bronzit, Diallag, Hypersten verdanken ihre hohe Spaltbarkeit nur eingelagerten Glimmerblättchen. Es ist jedoch noch nicht untersucht, ob die Blättchen auch mit ihren Seitenrichtungen parallel liegen, was bei der Unsicherheit der krystallographischen Bestimmung nur auf optischem Wege geschehen könnte. Wie der Glimmer verhalten sich in dieser Beziehung auch Chlorit, Eisenglanz, Magneteisenstein, und bringen dadurch die Varietäten des Labradors, Sonnensteins u. a. hervor. Indessen scheinen alle diese Einlagerungen den Einflufs auf die Gestalt, den der Glimmer auf die oben beschriebenen Salze hat, nicht zu besitzen.

Um eine gröfsere Anzahl von regelmäfsigen Verbindungen zu erlangen, untersuchte ich die Salze, welche aus gemischten Lösungen gleichzeitig auskrystallisiren und dieses Mittel führte in der That zum Ziele, indem eine regelmäfsige Verbindung heterogener Krystalle, statt eine seltene Ausnahme zu seyn, hier zur Regel wurde. Die Beobachtung hat jedoch mehrere Hindernisse zu überwinden.

Die mikroskopische Untersuchung der aus einem Tro-

pfen ausgeschiedenen Krystalle kann nämlich nur in seltenen Fällen zur genauen Kenntniß der Form führen, da man von den Krystallen immer nur *eine* Projection sieht und sie niemals symmetrisch ausgebildet sind. Bei Combinationen zweier Krystalle, wo die Abweichung von der Symmetrie noch gröfser ist und es auch in der Regel fast unmöglich wird die Gränze der beiden mit einander verwachsenen Krystalle zu finden, wird die Aufgabe noch schwieriger. Die Verbindung eines farbigen mit einem farblosen Krystall führt selten zum Ziele, weil auch hier die Gränze durch die Ueberlagerung beider Individuen alle Schärfe zu verlieren pflegt.

Das beste, aber freilich nur in gewissen Fällen anwendbare Mittel ist die Polarisation des Lichtes. Ich wählte daher in den Versuchen, die ich bisjetzt angestellt habe, tesserale Krystalle in Verbindung mit andern, welche deutlich polarisirten. Unter den gekreuzten Nicols bleiben jene dunkel, diese geben je nach ihre Lage zur Polarisations-Ebene des Apparates Maxima und Minima der Helligkeit und in der Regel auch Farben. Die Salze durften natürlich auch keine chemische Wirkung auf einander üben, weil sonst neue Producte entstanden, welche die Erscheinung noch verwickelter gemacht hätten.

Es ergab sich in sehr vielen Versuchen ein positives Resultat. Denn es gab fast keinen Krystall, der nicht krystallinische Theile des andern enthalten hätte und wo diese grofs genug waren, war es auch in der Regel möglich eine bei vielen Individuen in völlig gleicher Weise sich wiederholende relative Stellung der beiden Krystalle nachzuweisen. Aber allerdings waren die Einschlüsse zuweilen so klein, dafs man im Polarisations-Mikroskop bei gekreuztem Nicol nur helle Punkte sah, deren Lagen sich um so weniger bestimmen liefsen, als sie sehr verschieden seyn konnten. Denn jede Kante des nicht tesserale Krystalls konnte sich im Würfel *nach demselben Gesetze* im Allgemeinen nach 24 verschiedenen Richtungen stellen.

Bei Lösungen, die aufser Iod- oder Chlorkalium noch

eins der folgenden Kali-Salze enthielten, habe ich eine entschieden regelmässige Verbindung wahrgenommen:

Schwefelsaures, Chromsaures, Arsensaures, Uebermangansaures, Chlor-, Iod- und Bromsaures Kali, Einfach und Doppeltkohleensaures, Vierfachkleesaures, Einfach- und Doppeltweinsteinsaures Kali. In der Regel krystallisirte das Iod- oder Chlor-Salz in Würfeln und das zweite Salz bildete Stäbe, welche das im Mikroskop sichtbare Quadrat des Würfels so kreuzten, daß die zwei anliegenden Seiten des Quadrats ungefähr im Verhältniß 1:2 geschnitten werden. Zuweilen waren in einem Würfel zwei Stäbe nach demselben Gesetz gelagert, aber ohne parallel zu seyn. Bei der Kleinheit der Krystalle konnte die Lage nicht genau gemessen werden, aber sie wichen jedenfalls beträchtlich von der Diagonale des Quadrats ab. Die Gestalt dieses Salzes zu erkennen, war unmöglich, es konnte also auch nicht entschieden werden, welchen Einfluß die Verwachsung mit dem Iod-Kalium darauf geübt hatte. An dem Iod- und Chlor-Kalium wurden in mehreren Fällen, z. B. bei der Verbindung mit schwefelsaurem Kali, Nebenflächen beobachtet, die sonst fehlten.

Bei der Anwendung von kohlensaurem Kali war kein Iodkalium-Krystall ohne polarisirende Beimischungen. In vielen befanden sich feine Fasern, die ohne Hülfe der Polarisation und einer starken Vergrößerung unentdeckt geblieben wären.

Ähnliche Resultate, wenn auch nicht ganz so häufig wie bei den Kali-Salzen, habe ich auch in den Natron-Salzen gefunden.

Bei der Verbindung des salpetersauren Baryts oder Strontians mit salpetersaurem Kali oder Natron fand nicht nur regelmässige Verwachsung statt, sondern auch eine Abänderung der sonst gewöhnlichen Krystallisation.

In allen diesen Fällen war aus den von mir angegebenen Ursachen der eine der beiden Krystalle tesserale. Daß aber ähnliche Erscheinungen auch da stattfinden, wo beide

Krystalle einer andern krystallographischen Klasse angehören, wird Niemand bezweifeln.

Eine von der eben betrachteten abweichende Art von regelmäßiger Verwachsung findet sich bei den Pseudomorphosen, wo der schon verwandelte Theil des Krystalls dem noch unverletzten so anliegt, daß die Gränzflächen für beide Körper eine Krystallfläche ist. Dieses ist namentlich bei allotropischen Veränderungen der Fall. In der Regel geht zwar die Verwandlung so tumultuarisch von statten, daß sie nicht verfolgt werden kann, z. B. bei der des Aragonits in Kalkspath in hoher Temperatur und des rhomboëdrischen Salpeters in den gewöhnlichen in niederer Temperatur. Aber wo die Umwandlung so langsam ist, daß man ihren Fortschritten folgen kann, da ist die Gränze der beiden allotropischen Formen unter dem Mikroskope eine gerade Linie, deren Lage in verschiedenen Versuchen constant bleibt. So z. B. bei der Umwandlung des gelben in das rothe Quecksilber-Jodid und in der des Schwefels.

Der größte Theil der unter den Mineralien vorkommenden Verbindungen heterogener Krystalle findet sich bei allotropischen Körpern: Schwefelkies und Fahlkies (Breithaupt, Haidinger), Kalkspath und Aragonit (G. Rose), Cyanit und Staurolith (G. Rose, Haidinger) Granat und Vesuvian (G. Rose), denen wohl auch Augit und Hornblende (Wöhler, G. Rose, Haidinger) beizufügen ist, da deren analytischer Unterschied doch sehr zweifelhaft ist.

#### 10. Anlegen von Krystallen an nicht krystallisirte Körper.

Auch die Oberfläche nicht krystallisirter Körper, sogar die von Flüssigkeiten, ist nicht ohne Einfluß auf die Lage der Krystalle. Geschmolzene Körper erstarren gewöhnlich so, daß bei allen Individuen dieselbe Kante perpendicular auf der Oberfläche der Form steht. Eis stellt sich mit seiner Haupttrichtung, d. h. seiner krystallographischen Axe, perpendicular auf die Oberfläche des Wassers. Viele Salze, die sich mikroskopisch an dem Rande eines Tropfens aus-

scheiden, wo die Verdampfung am stärksten ist und die Sättigung am frühesten eintritt, stellen sich in eine constante Lage gegen die Gränze des Tropfens. Bei dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron stellt sich der Rhombus, mit dem die Krystalle auf dem Glase liegen, immer so, daß seine kurze Diagonale senkrecht auf der krummen Gränze des Tropfens steht.

An feste nicht krystallisirte Körper legen sich die Krystalle gewöhnlich immer mit einer bestimmten Fläche an, ohne Rücksicht darauf, ob sie vertical oder horizontal steht. In der Regel ist auch der Stoff gleichgültig, da dieselbe Krystallfläche sich an Glas und Porcellan, wie an Flusspath und Metalle legt. Der Grad der Politur ist hierbei von keinem Einfluß, obgleich auch die am besten polirten Körper eigentlich niemals ganz eben sind, sie sind nur ein Aggregat unzähliger Furchen, die natürlich nicht wahrgenommen werden können, weil die Gläser des Mikroskops selbst auf diese Weise gebildet sind. Allein wenn auch eine feste Oberfläche weit entfernt ist, einen so hohen Grad von Glätte zu haben, daß sie optisch wie eine Ebene wirkt, so verhält sie sich dem Krystall gegenüber doch wie ein ebener Körper, obgleich man die Ursachen, welche eine Unebenheit für Reflexion und Refraction unschädlich machen, nicht wohl auf die Krystallisation übertragen kann.

Auf einer Firnißschicht, welche von Wasser nicht gut benetzt wird, tritt die Krystallisation später ein als auf einem gut benetzten Körper. Ein Tropfen einer Lösung wird sich daher größtentheils von dem gefirnißten Theile einer Glasplatte zurückziehen und auf dem rein gebliebenen Theile größere Krystalle bilden, als es sonst der Fall seyn würde. Große isolirte Krystalle sind immer ein Zeichen von unvollkommener Berührung der Flüssigkeit und des Gefäßes. Auf derselben Ursache beruht die bekannte Erscheinung, die ich bei einer sehr großen Anzahl von Salzen bestätigt habe, daß wenn man die Oberfläche des Glases mit einem Stäbchen gerieben hat, sich das Salz in sehr kleinen aber zahlreichen Krystallen an der geriebenen Stelle ab-

setzte. Man muß um dieses zu bewirken, eine von der Auflösung schon bedeckte Stelle reiben, dadurch wird die fremde, die Benetzung des Glases verhindernde Schicht an vielen Stellen entfernt und die Flüssigkeit in innige Berührung mit dem Glase gebracht. Bei gut benetzten Flächen, z. B. frisch gespaltenem Glimmer ist das Reiben ohne Einfluß, und auch bei Lösungen in Alkohol ist die Wirkung kleiner.

Es geschieht vermuthlich nach demselben Princip, daß die Krystalle sich leichter an eine raue als eine glatte Fläche anlegen. Es wird ihnen dort eine größere Fläche dargeboten, und zwar eine solche, die von der Luftschicht, welche alle Körper mehr oder weniger überzieht, verhältnißmäßig freier ist. Es sind aber nicht die hervorragenden Stellen, denen man wohl eine geheimnißvolle krystall-elektrische Wirksamkeit zugeschrieben hat, welche hier wirksam sind, sondern die Vertiefungen. Es legen sich daher die Krystalle aller Salze in größerer Menge an Irden als an Glas, an Steinkohlen als an Anthracit, man spannt Fäden durch die Gefäße, in welchen man Zucker oder Salze krystallisiren läßt, und es setzen sich, wie ich schon erwähnt habe, die mikroskopischen Krystalle gern in die Furchen von Quarz und erlangen dadurch einen Schein von Parallelismus, der nicht der Kraft des Krystalls, sondern bloß der Vertiefung gehört.

## II. Beimengungen in Krystallen.

Man findet keinen aus einer Lösung entstandenen Krystall ohne Beimengungen und wo diese von den gewöhnlichen optischen Hilfsmitteln nicht nachgewiesen werden, entdeckt man sie bei durchsichtigen Körpern im Polarisations-Mikroskope. Keine Sorgfalt kann verhindern, daß der anwachsende Krystall einen Theil der Lösung einschliesse, der dann später verdampft und Krystalle und gasförmige Körper in den Höhlungen zurückläßt; und wenn die Lösung mehrere krystallisirende Bestandtheile enthält, werden die

verschiedenartigen Krystalle, auch wenn sie ihrer Hauptmasse nach getrennt neben einander liegen, doch stets mit krystallinischen Theilen der andern Körper im Innern oder in der Oberfläche verwachsen seyn.

Chemisch reine Flüssigkeiten, die als Ganze erstarrten, werden allerdings keine andere Beimengungen enthalten, als die unbedeutenden zufällig in der Luft und in allen Flüssigkeiten schwebenden Theilchen. Aber einen solchen Zustand kann nur der Chemiker hervorbringen, der die Mühe nicht scheut, die gebildeten Krystalle wiederholt aufzulösen, die Lösungen nochmals zu filtriren und andere Trennungs-Mittel anzuwenden, bis sein Präparat sich den Reagentien gegenüber als rein verhält. Die Natur wendet diese Hilfsmittel nicht an; die verschiedenartigsten Stoffe sind in der gelösten oder geschmolzenen Grundmasse, aus der die natürlichen Krystalle sich bilden, gemischt und die Unterschiede des specifischen Gewichts sind sehr selten groß genug um die gemischten Körper von einander zu trennen. Wir dürfen daher nicht erwarten, daß die natürlichen Krystalle, auch wenn sie noch so schön gebildet wären, von Beimengungen frei seyen.

Denn wenn ein Körper einmal unter Umständen wächst, welche der Bildung großer Krystalle günstig sind, so wird er darin durch die Anwesenheit fremder Körper nicht gestört. Die kleinste Stelle, in welcher der Krystall mit der krystallisirenden Flüssigkeit in Berührung bleibt, reicht hin die Verbindung zu erhalten. Die fremden Körper, die der anwachsende Krystall auf seinem Wege trifft, werden umgangen, oft eingehüllt und die Kräfte, welche den zerbrochenen Krystall nöthigten sich symmetrisch zu vervollständigen, bilden auch den an Einschlüssen reichen Krystall zu symmetrischen Formen aus.

Auf diese Weise kann der kohlensaure Kalk, dem das fünf- bis sechsfache seines Volums Sand beigemengt ist, noch die Form und die Spaltungsrichtungen eines Kalkspath-Krystalls behalten, ein Baryt sein Volumen wasser-

freien schwefelsauren Kalk, Magneteisenstein-Krystalle 10 bis 20 Proc. Kupferkies und Schwefelkies einschließen (Scheerer).

Durch die Leichtigkeit, mit der solche krystallisirte Gemenge entstehen und die Schwierigkeit sie auf eine andere Weise als durch gänzliche Zersetzung von einander zu trennen, verliert der Charakter einer Menge von Verbindungen alle Sicherheit. Es ist vielleicht von keiner einzigen krystallisirten Legirung die Zusammensetzung genau bekannt. Cooke hat (*Amer. Journ. of Sc.* 1855 *Bd.* 20, *p.* 223) Krystalle einer Legirung von Zink und Antimon beschrieben, in welcher auf ein Mischungsgewicht Zink bald 0,13 bald 0,56 Antimon kommen. Aber freilich ist das specifische Gewicht von Sb = 6,68, von Zn = 7,15, also war die Legirung etwa 7, es ist daher wenigstens durch mechanische Mittel unmöglich diese drei Körper von einander zu trennen, wenn sie einmal flüssig oder fest mit einander gemischt sind. Aehnliches findet sich auch bei den Legirungen von Kupfer und Zink, bei den Amalgamen aller Metalle, auch da, wo die Unterschiede des specifischen Gewichts weit gröfser sind wie hier. Auch das  $\text{Bi}^2\text{S}^3$  kann gegen 20 Proc. überschüssiges Metall enthalten, ohne dafs dadurch eine Aenderung in seiner Krystallform wahrnehmbar würde, und bei dem Versuche, sie durch Salzsäure zu trennen, ging immer ein Theil des Wismuths mit der Schwefel-Verbindung in die Lösung über (Schneider, *Pogg. Ann.* *Bd.* 91, *S.* 404).

Die Beispiele von ähnlichen starken Beimengungen liefern sich aus den Producten der plutonischen und vulkanischen Gesteine, wie die unserer Hochöfen noch sehr vermehren. Geringere Beimengungen fehlen in wenigen natürlichen Krystallen und ihre Quantität läfst es in der Regel unzweifelhaft, dafs sie nicht zur wesentlichen Zusammensetzung gehören, vorausgesetzt, dafs man sich nicht auf theoretischem Wege überzeugt hält, dafs alles, was die chemische Analyse ergibt, auch in die chemische Formel des Krystalls mit aufgenommen werden müsse. In diesem Falle



ist es sehr leicht eine Hypothese über die Vertretung von isomorphen und nicht isomorphen Körpern zu ersinnen, welche es erlaubt allen Analysen einer Körper-Gruppe, sie mögen krystallisirt, derb oder auch schon zum Theile zersetzt seyn, durch eine Formel zu genügen. Ist es ja auch dem Mathematiker leicht eine beliebige Anzahl von Beobachtungen durch eine Formel zu verbinden, und es hat auch Physiker gegeben, welche in solchen Formeln Naturgesetze zu sehen glaubten.

Was die physischen Veränderungen betrifft, welche die Körper durch Beimengungen erleiden, so sind sie denen isomorpher ähnlich, nur noch gröfser. Die Durchsichtigkeit wird vermindert und aufgehoben, die Polarisation verändert, Farbe, Fluorescenz, Phosphorescenz je nach der Beschaffenheit der Körper bald erzeugt, bald zerstört, auch Magnetismus und Wärmeleitung verändert. Nur die Oberfläche bleibt, wenn die Einschlüsse nicht bis dahin reichen, eben und glänzend, und dieses bei Beimischung ganz heterogener Körper, die ganz eingehüllt werden, in noch höherem Grade als bei isomorphen. Aber wo die Beimengungen stärker sind, da wird auch die Oberfläche oft rauh und gekrümmt. Der Asterismus, den Brewster, Babinet und besonders Volger an mehreren Krystallen beschrieben haben, ist ebenfalls eine Folge von Beimengungen. Auch das Mikroskop zeigt fast bei jedem Krystall z. B. von Chlornatrium, Iodkalium, salpetersaurem Natron u. a. ähnliche optische, von den Beimengungen z. Th. der Mutterlauge abhängige Erscheinungen.

Der Verunreinigung durch Beimengung fremder Stoffe noch mehr ausgesetzt wie einzelne Krystalle sind die Complexe aus vielen und kleinen Individuen. Wenn sie sich aus einer Lösung gebildet haben, so füllt die Mutterlauge alle Höhlungen an, und setzt allmählich die in ihr noch vorhandenen festen Theile ab; und war keine Mutterlauge bei der Bildung thätig, so füllen sich die Höhlungen und Kanäle schnell mit den flüssigen Körpern, mit denen sie in Berührung kommen, oder wenn auch diese fehlen, mit

der atmosphärischen Feuchtigkeit und halten diese, wie alles was sie aufgenommen haben, mit so großer Zähigkeit zurück, daß es sehr schwer ist, die flüchtigen Stoffe vollständig zu vertreiben. Am stärksten ist dieses bei Faser-Bündeln, wo die Höhlungen im Verhältniß zu ihrem Inhalte die größte Oberfläche zu haben pflegen und die Capillar-Anziehung am größten ist. Die Holzfaser z. B. vermag das Ein- bis Zweifache ihres Gewichtes hygroskopischen Wassers aufzunehmen, von dem sie einen Theil bis zur Verkohlung beibehält, und faserige Silicate lassen das hygroskopische Wasser noch nicht bei  $150^{\circ}$ , ja bei  $300^{\circ}$  fahren.

Es ist daher unmöglich, faserige und blättrige Körper rein zu erhalten. Ihre chemischen Formeln sind, was den Wassergehalt betrifft, vielleicht in keinem einzigen Falle ganz zuverlässig und auch in den übrigen Bestandtheilen herrscht noch größere Unsicherheit, als bei den einzelnen Krystallen, wo doch die Individuen getrennt werden können, während man bei Fasern, Blättern und Körnern nie ganz sicher ist, ob man nicht ein Aggregat heterogener Körper vor sich hat.

Die Faserbündel sind nicht selten Afterformen von Prismen oder Tafeln, die einen Bestandtheil aufgenommen oder verloren haben. In dem letzten Fall bleibt der ausgeschiedene Stoff zuweilen in den Zwischenraum ganz oder theilweise eingeschlossen, so daß die chemische Analyse fast keine Veränderung der Bestandtheile der, in der Wirklichkeit doch sehr verschiedenen, Körper aufweist.

## 12. Die Ausbildung der Krystalle.

Die von mir mitgetheilten Beobachtungen über die Verbindungen heterogener Krystalle geben auch einigen Aufschluß über die Ursachen, von denen die Ausbildung abhängt. Von dieser Frage ist natürlich alles ausgeschlossen, was sich auf die Allotropie bezieht, da allotropische Körper in ihrer Krystallform ganz so unabhängig von einander sind, wie ganz verschieden zusammengesetzte Körper.

Wir verstehen darunter nur das Auftreten der sekundären Flächen und der Zwillings-Formen. Während der Stoff die krystallographische Species giebt, beruht die *Varietät* auf der Ausbildung. Die Species sind so scharf oder vielmehr weit schärfer geschieden, als in der organischen Welt. Die Varietäten gehen allmählich in einander über.

Die Ursache dieser Variationen liegt also nicht in dem Stoffe der Krystalle, sondern nur in den Umständen, unter denen er sich krystallinisch ausschied. Zu diesen wird gewöhnlich vor Allem der Grad der Sättigung und die Geschwindigkeit der Bildung gerechnet. Wir können ihnen diesen Einfluss nicht zugestehen. Was die *Sättigung* betrifft, so ist davon wohl der Moment abhängig, in dem die Krystallisation beginnt, aber nicht diese selbst, die immer Sättigung oder Uebersättigung voraussetzt. Von der Uebersättigung kann man auf dem Felde des Mikroskops gleichzeitig viele Stufen wahrnehmen; ich habe aber niemals einen Unterschied beobachtet, der davon abhängig gewesen wäre.

Die Geschwindigkeit, mit welcher der Stoff sich ausscheidet, übt in so fern einen beträchtlichen Einfluss, als bei schneller Erkaltung oder Abdampfung die Krystallisation von mehreren Punkten ausgeht, deren Anzahl noch durch die Bewegung innerhalb der schnell veränderten Flüssigkeit vermehrt wird. Die Individuen werden kleiner und die Complexe vielleicht ausgedehnter; aber auf die Gestalt der einzelnen Krystalle ist die Geschwindigkeit der Krystallisation ohne Einfluss, da die in einem fest verschlossenen Gefäße in mehreren Jahren sich bildenden Krystalle zwar größer, aber nicht anders gestaltet sind, wie die, deren Bildung in einer Sekunde vollendet ist.

Aus demselben Grunde kann ich auch der Ansicht nicht beistimmen, dass sich bei langsamer Krystallisation zuletzt Abstumpfungen der Ecken und Kanten bilden, weil die Menge des Stoffes abnimmt. Es müsste, wenn dieses richtig wäre, jeder Krystall, der zu wachsen aufhört, weil der krystallisirende Stoff erschöpft ist, sich mit andern Flächen

begrenzen, als er während seines rascheren Wachsens hatte. Dieses findet jedoch, wenn die Flüssigkeit keine andere Veränderung als eine quantitative erleidet, niemals statt. Wenn sich wirklich neue Flächen gebildet haben, so hat der Ueberrest der Flüssigkeit, nachdem sie den größten Theil ihrer festen Bestandtheile verloren hatte, eine auf die Krystallform in anderer Weise wie früher wirkende Beschaffenheit angenommen. Allein es ist wahrscheinlicher, daß die von Becquerel (*Annales de Chimie et Phys.* Bd. 12, p. 36) und Anderen beobachtete Erscheinung bloß in der Bildung jener von mir schon angeführten treppenförmigen Begränzung besteht, welche oft eintritt, sobald die Flüssigkeit den wachsenden Krystall nicht mehr gleichförmig umgiebt und die mit neuen Abstumpfungsflächen nicht zu verwechseln ist.

Eben darauf beruht unstreitig die auch von Anderen wiederholte Angabe Le Blanc's (*Journ. de Phys.* 1788, Bd. 33, p. 374), daß wenn kubischer Alaun in der Lösung von ocädrischem gebracht wird, sich zuweilen Spuren von Rhomben-Dodecaëdern bilden, die bald wieder verschwinden: oder daß, wo theilweise aufgelöste Krystalle sich in einer gesättigten Lösung ergänzen, an die Stelle der Rundung erst kleine, ganz anderen Formen angehörige Facetten treten, die dann allmählich wieder verschwinden, um den neuen Flächen Platz zu machen. Jene Facetten sind nämlich, wo sie wirklich ebene Flächen waren, nichts weiter als die neuen Flächen selbst, die sich aber noch nicht zu stetigen Ebenen vereinigt haben.

Pasteur hat (*Comptes rendus* 1836, Bd. 43, p. 795: *Pogg. Ann.* Bd. 100, S. 161) bei einem an einer Seite abgebrochenen Krystall doppelt äpfelsauren Ammoniaks in reiner Mutterlauge, die sonst niemals Hemiëdrie erzeugt, die Beobachtung gemacht, daß sich, während der ganzen Zeit der Ausbesserung des Bruches, an den hervorragenden Theilen desselben eine oder mehrere hemiëdrische und nicht hemiëdrische sekundäre Flächen bilden, von denen aber, sobald die Ecke wieder hergestellt ist und der Krystall die der reinen

Auflösung normale Wachstums-Weise wieder angenommen hat, keine Spur mehr vorhanden ist.

Aber Pasteur hat diese Flächen nicht gemessen, sich ihrer Glätte nicht versichert und auch nicht überzeugt, ob es bei verschiedenen Versuchen immer dieselben sind. Man darf daher diese schnell vorübergehenden Formen ebenfalls für Scheinflächen halten, die, wenn es nicht an Stoff fehlt, bald wieder verschwinden, und wenn sie bleiben, sich durch ihre Rauheit als ein Aggregat kleiner Facetten kenntlich machen. Die Theorie, welche Pasteur bei dieser Gelegenheit über das Wachstum von Krystallen andeutet, ist mir nicht klar geworden.

Die Temperatur wirkt in entscheidender Weise auf die Allotropie und auf die Bildung von Hydraten und kann so allerdings, indem sie neue Stoffe hervorbringt, auch auf die Ausbildung einen Einfluss üben. Aber dieses nur mittelbar. Wo solche Veränderungen nicht vorhanden sind, ist die Temperatur eben so bedeutungslos für die Ausbildung, wie der Grad der Sättigung. Auch wäre es sehr unwahrscheinlich, daß eine qualitative Eigenschaft, wie die Bildung einer neuen Fläche, von dem Unterschiede einiger Wärme-Grade oder einer mehr oder minder beschleunigten Krystall-Bildung abhängen sollte.

Zu den Bedingungen, von denen die Entstehung von Nebenflächen abhängen soll, gehört auch das Anschleifen einer Fläche. Eine solche Kunst-Fläche soll, wenn der Krystall in einer Flüssigkeit weiter wächst, auch dann zu einer Krystall-Fläche werden, wenn sich diese sonst in der Flüssigkeit nicht zu bilden pflegt. Wackernagel, dessen Beobachtungen (Kastn. Archiv, Bd. 5, S. 294) sich allerdings nicht durch Genauigkeit auszeichnen, hat durch Anschleifen von Flächen des Rhomben-Dodecaëders 110 und des Pyramiden-Würfels 210 am Chlornatrium, der Leucit-Flächen (211) am Alaun, der Pyritoëder-Flächen  $\frac{1}{2}$ (210) am salpetersauren Blei Krystall-Flächen gleicher Art hervorgebracht. Aehnliches ist später auch von Andern behauptet worden.

Diese Angaben werden aber schon durch die wohl verbürgte Thatsache widerlegt, daß wenn man einen Krystall in eine gesättigte Lösung legt, welche andere Flächen hervorbringen würde, er sich allmählich mit krystallinischen Theilchen umgiebt, welche ihm die der Flüssigkeit normale Gestalt geben. Ein Alaun-Würfel z. B. wird in einer gesättigten Octaëder gebenden Alaunlösung zu einem Octaëder. Wenn also eine wahre Krystall-Fläche unter diesen Umständen zerstört wird, so ist nicht denkbar, daß eine Fläche, wie sie durch Abbrechen oder Feilen erzeugt werden kann, in derselben Lösung zur Krystall-Fläche werden sollte.

Auch habe ich bei vielen zu diesem Behufe angestellten mikroskopischen Versuchen niemals sich Flächen bilden sehen, die nicht auch ohne künstliche Abstumpfung entstanden wären. Aber sehr häufig habe ich beobachtet, daß an der Stelle einer Bruchfläche sich während ihrer Ergänzung in einer gesättigten Lösung rauhe Flächen bildeten, Aggregate mehrerer kleiner, den wirklich entstehenden Flächen paralleler Facetten, die leicht mit Krystall-Flächen verwechselt werden könnten, wenn man sie nicht während ihres Entstehens und Verschwindens verfolgt.

Aber allerdings können wirkliche Krystallflächen durch Abfeilen zwar nicht erzeugt, aber doch deutlicher gemacht werden, wenn sich der Krystall in einer gesättigten Lösung ergänzt, welche die Entstehung jener Flächen begünstigt. In einer solchen Lösung wächst ein unverletzter Krystall fort, indem die alten Flächen zwar durch die Ablagerung neu ausgeschiedener Theile immer erneuert werden, aber zu gleicher Zeit von den Kanten die Bildung der neuen Flächen ausgeht und sich langsam über die alten Flächen verbreitet, bis diese ganz verdeckt werden. Dieser Process wird nun durch das Abfeilen der Flächen sehr beschleunigt, indem die künstliche Fläche, die ein Aggregat einer Menge von Spaltungs-Facetten und rundlicher Bruchflächen ist, unzählige Stellen enthält, von denen die neuen Flächen ausgehen und die alten verdrängen können.

Eine ähnliche Beobachtung hat Marbach an dem *chlor-*

sauren Natron gemacht. An diesem durch die von ihm entdeckte Drehung der Polarisations-Axe merkwürdigen Salze kann man den Zusammenhang zwischen der Richtung der Drehung und der Krystallform nur dann erkennen, wenn neben den Würfel- und Pyritoöder-Flächen auch die des Tetraëders vorkommen ( $100. \frac{1}{2}210. \mp \frac{1}{2}111$ ). Dieses ist jedoch oft der Fall nicht. Bricht und schabt man aber die Ecken und Kanten eines würfelförmigen Krystalls, an welchen die hemiëdrischen Flächen fehlen, mit einem Messer ab, und bringt ihn in eine gesättigte Lösung des Salzes, so bilden sich beim Wachsen des Krystalls stets diejenigen hemiëdrischen Flächen, welche der optischen Wirkung des Krystalls entsprechen. (*Compt. rend.* 1856, Bd. 43, p. 706. *Pogg. Ann.* Bd. 99, S. 459.)

Ich habe diesen Versuch unter dem Mikroskope wiederholt. Die aus einer reinen Lösung in Wasser durch Abdampfen gebildeten Krystalle sind Würfel, an denen die Pyritoöder-Flächen oft deutlich zu erkennen waren. Gerade Abstumpfungen der Ecken, also Tetraëder-Flächen, sah ich zuweilen unter Hunderten an keinem einzigen oder nur an wenigen Krystallen und dann nur sehr klein. Wurden die Krystalle, so lange sie noch in der Flüssigkeit lagen, mit Glas oder Eisen gespalten, geschabt, gedrückt, so wurde ihre Anzahl sehr vermehrt, aber ihre Gestalt nicht verändert. Wurden sie dagegen auf dem getrockneten Felde mit dem Finger und einem Messer berührt und gedrückt und dann mit einer ganz oder fast gesättigten Lösung übergossen, so sah ich zuweilen alle aus einem Tropfen entstandenen Quadrate, und zwar nicht blofs diejenigen, welche blofs ergänzt oder auch vergrößert waren, sondern auch ganz neu entstandene mit einer Abstumpfung der Ecken versehen, und waren sie dicker, so konnte man die Tetraëderflächen deutlich erkennen.

Es ist also zuverlässig nicht das Abschaben an sich, sondern das durch diese Manipulation bemerkte Hinzutreten eines fremden Stoffes, welches die Tetraëder-Flächen und zwar nicht blofs an den verletzten Stellen, hervor-

bringt, obgleich sie sich hier aus dem oben angeführten Grunde in weit größerer Ausdehnung bilden können. Ueber die Natur des beigemischten Stoffes werde ich in Kurzem einige Beobachtungen mittheilen.

Es wirken hier mehrere zum Theil scheinbar geringfügige Ursachen ein. So hat z. B. Pasteur a. a. O. an dem sauren äpfelsauren Ammoniak die Beobachtung gemacht, daß eine sehr geringe Menge eines Zersetzungs-Productes des erhitzten Salzes hinreicht, um diese für die optischen Eigenschaften des Körpers interessanten Flächen in einer Lösung in reinem Wasser hervorzubringen, die sonst keine tetraëdrische Formen erzeugt, und sie sogar zerstört, wenn sie vorhanden waren.

Derselben Ansicht über Pasteur's und Marbach's Versuche ist auch Senarmont in seiner Arbeit über das Fortwachsen der Krystalle (*Compt. rend. Bd. 43, p. 795; Pogg. Ann. Bd. 100, S. 158*), und ich freue mich hinzufügen zu können, daß seine Untersuchungen in diesem Gebiete mit den meinigen, von denen ein Theil schon vor sehr langer Zeit angestellt ist (Meine Kohäsionslehre 1835, S. 357 und Pogg. Ann. 1836, Bd. 37, S. 518) theoretisch wie experimentell vollkommen übereinstimmen.

Von den Ursachen, denen man die Ausbildung der Krystalle zuschreiben kann, bleiben nunmehr nur zwei übrig, die Beschaffenheit des Körpers, an den die Theilchen sich bei ihrer Bildung anlegen und die chemische Mischung der Flüssigkeit, aus welcher sie ausscheiden. Daß der Körper, an den der Krystall sich legt, in gewissen Fällen einen entscheidenden Einfluß übt, geht aus den oben von mir beschriebenen Versuchen mit Iod-Kalium und anderen Salzen am Glimmer hervor; und von dem Einflusse der Zusammensetzung der Flüssigkeit bietet fast jede Untersuchung über Krystall-Bildung einige Beispiele dar, und wir halten sie, wenn nicht etwa Magnetismus oder Elektrizität eine uns bis jetzt noch gänzlich unbekannte Einwirkung haben sollten, für die alleinigen Ursachen der Ausbildung.

Es ist sogar möglich, daß beide Ursachen ganz oder



theilweise zusammenfallen. Denn wenn zwei Körper zugleich in einer gesättigten Lösung sind, so geschieht es leicht, daß beide auch zugleich ausscheiden und die neuen Krystalle befinden sich dann in der günstigsten Lage sich regelmäfsig mit einander zu verbinden. Und wenn nur einer der Bestandtheile krystallisirt, der andere also flüssig zurückbleibt, so tritt wahrscheinlich die Erscheinung ein, die man überall beobachtet, wo gleichförmig gemischte Auflösungen unter den Einflufs von Adhäsionskräften treten. Die Lösung nämlich, welche der Schwere und andern mechanischen Kräften gegenüber ihre gleichförmige Zusammensetzung behält, wird zersetzt. In Haarröhrchen verloren einige gemischte Flüssigkeiten, z. B. verdünnte Schwefelsäure, zuweilen vor meinen Augen plötzlich  $\frac{1}{3} - \frac{1}{2}$  ihrer Elevation unter Umständen, welche es sehr wahrscheinlich machen, daß sich die Flüssigkeit unter dem Einflufs der Adhäsion so weit zersetzt, daß sich die Röhre im Innern mit einer Schicht des *besser* benetzenden der Bestandtheile, also im vorliegenden Beispiele mit der concentrirten Säure bedeckt. Dieselbe Ursache wirkt bei der Diffusion, beim Uebersieden u. a. m. Sie wird aber auch in den Gefäfsen stattfinden, an deren Wände oder Boden sich Krystalle ablagern, und kann dadurch den beträchtlichen Einflufs derselben sehr modificiren. Auf diese Weise erklärt sich auch die Wirkung von Beimengungen, deren Menge im Vergleich gegen die der Lösung selbst sehr unbedeutend ist.

Es ist behauptet worden, daß jeder Körper im Moment seiner Entstehung in der Grundform krystallisire. Wenn man nicht zu den Molecülen zurückgehen will, die kein Gegenstand der Beobachtung sind, so ist jener Satz gewifs falsch. Es erscheinen Körper als Zwillinge und Drillinge; als Octaëder, wenn die Grundform der Würfel ist und umgekehrt, und dieses unter Umständen, die es unzweifelhaft machen, daß sie auch in diesen Formen entstanden sind. Aber allerdings habe ich in vielen Fällen gefunden, daß ein durch Präcipitation, d. h. wahrscheinlich innerhalb der Flüssigkeit entstandener Körper, er mag durch einen

Zusatz zu seiner Lösung bloß ausgeschieden oder neu gebildet seyn, in seiner Grundform krystallisirt, d. h. von denjenigen Flächen begränzt ist, denen die kleinste Cohäsion oder die leichteste Spaltbarkeit parallel geht.

Ich will einige Beispiele anführen. *Chlor-Natrium* aus seiner gesättigten Lösung in Wasser durch Alkohol präcipitirt, besteht, sobald die Krystalle unter dem Mikroskop wahrnehmbar sind, aus Würfeln. Bringt man etwas Aetz-Natron, Harnstoff, vierfach kleeaures Kali in die Lösung, so entstehen Octaëder. Ist die Menge des zugesetzten Stoffes zu klein, so entstehen Cubo-Octaëder. Dieselbe Zwischenform bildet sich, wenn ein Chlornatrium-Krystall aus der Harnstofflösung in reines Wasser oder aus der reinen Lösung in die erste gebracht wird. Bleiben die Krystalle lange genug in der neuen Lösung, so nehmen sie ganz die dieser entsprechende Gestalt an. In feuchter Luft werden Steinsalz-Würfel, nach Mohs und Leydolt, zu Pyramiden-Würfeln (210). Dieses rührt vermuthlich von Beimengungen her, denn in reinen Chlornatrium-Krystallen habe ich dieses nicht beobachtet.

*Iod- und Chlorkalium* werden ebenfalls als Würfel niedergeschlagen. Auf Glimmer entstehen, wie ich oben gezeigt habe, Octaëder in paralleler Lage. Etwas Bleioxyd zur Chlorkalium-Lösung bringt nach Berthemot Rhomben-Dodecaëder und Octaëder hervor. Eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoff enthaltenden Körpers, nach Wöhler, Leucitoëder (211).

*Salmiak* krystallisirt gewöhnlich in Octaëdern, dagegen mit Harnstoff in Würfeln (Fourcroy und Vauquelin). Unter dem Mikroskop habe ich ihn fast nur in Dendriten erlangen können, er mochte durch Sublimation oder aus einer Lösung dargestellt werden. In hoher Temperatur befindet er sich in einer allotropisch verschiedenen Form.

*Kali- und Ammoniak-Alaun* entstehen durch Präcipitation immer in Octaëdern. Ein Zusatz von Kali oder Borax giebt Würfel. Man kann dadurch Octaëder in Würfel und

diese in jene verwandeln, Le Blanc a. a. O. und mehrere nach ihm.

*Salpetersaures Kali* oder *-Natron* krystallisiren durch Präcipitation nur in Rhomboëdern, welche später oft die Basis-Fläche (111) und selten eine Abstumpfung der Endkanten (110) annehmen. Auf Glimmer wird die Basis-Fläche (111) herrschend. Das Kalisalz verwandelt sich nach einiger Zeit in das allotropic Aragonit-förmige Salz.

*Salpetersaurer Baryt* entsteht durch Präcipitation der Lösung in Wasser durch Weingeist oder durch Vereinigung von Salpetersäure mit salzsaurem Baryt stets in regulären Octaëdern. Später entstehen Würfel und Pyritoëder (210). In einer Lösung in reinem Wasser entsteht diese Fläche nicht, nicht etwa weil zur hemiëdrischen Bildung besondere Bedingungen nöthig wären, die bei andern Flächen fehlten, sondern weil (210) im Allgemeinen seltener ist, wie 100, 011 und 111.

Durch die Bildung von Nebenflächen kann natürlich auch das ganze Ansehen der Krystalle verändert werden. Wenn an einem Rhomboëder die Basis-Fläche herrschend wird, so wird der körnige Krystall zur Tafel; wenn die Flächen des sechsseitigen Prismas herrschen, so wird er zum Stab; wenn zu einem Rhomben-Octaëder prismatische Flächen treten, so können daraus bald flache Tafeln bald lange Stäbe entstehen. Es ist daher nicht nothwendig zur Erklärung dieser Abänderungen des Ansehens neue Hypothesen aufzusuchen.

Man beobachtet zuweilen prismatische Krystalle von Kalkspath, Rutil und anderen, welche an dem einen Ende die Basis, an dem andern, gegen die Axe des Prismas geneigte Flächen haben und einige Krystallographen glauben darin das Zeichen einer Hemiëdrie zu erkennen. Der Krystall ist jedoch kein organischer Körper, dessen Theile an einander gebunden und auf einander wirksam sind. Bei dem Krystall wirkt jeder Theil eines Ganzen als ein Ganzes für sich. So gut wie ein Krystall an der einen Seite

abgeschliffen werden kann, ohne dass die andere leidet, kann er auch an dem einen Ende, wenn dieses mit einer andern Flüssigkeit in Verbindung steht, gewisse Krystallflächen annehmen, ohne dass das entgegengesetzte Ende im Geringsten davon berührt werde. An vielen Krystallen ist die Hemiëdrie unbekannt geblieben, weil die Flächen nicht vorkamen, an denen sie beobachtet werden konnte. Dafür hat man anderen eine Hemiëdrie zugeschrieben, bei denen die Abwesenheit einiger Flächen nur zufällig war. Man kann sich sehr leicht darin täuschen.

II. *Ueber die Aenderungen, welche die Modification des mittlern Volums durch Aenderungen der Temperatur erleidet; von P. Kremers.*

(Fortsetzung von Bd. 108, S. 115.)

Lösungen von Jodlithium.

1,6052 spec. Gew. = 80,0 Atome (106,9) Li J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	49,0	40,0	60	312,0	307,5
19,5	129,5	122,0	80	409,5	406,5
40	219,5	213,5	99,8	505,0	511,5

1,4646 spec. Gew. = 57,8 Atome Li J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	49,5	43,5	60	303,0	301,0
19,5	124,0	118,0	80	403,0	405,0
40	210,0	206,5	99,9	508,0	514,5

1,3270 spec. Gew. = 38,1 Atome (51,0) Li J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	50,0	48,5	60	285,5	290,5
19,5	112,5	113,0	80	390,0	396,0
40	194,0	196,5	99,5	503,0	508,5

1,1656 spec. Gew. = 18,2 Atome Li J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	66,0	66,0	60	277,5	267,0
19,5	117,0	99,5	80	386,0	380,0
40	188,0	173,5	99,2	503,0	508,5

1,7971 spec. Gew. = 116,4 Atome Li J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
19° 5 C.	129,0	141,0	80	414,0	414,0
40	227,0	228,0	99,8	505,0	511,5
60	320,0	320,0			

Lösungen von Jodcadmium.

1,5923 spec. Gew. = 46,4 Atome Cd J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
19° 5 C.	96,0	60,0	40	195,0	163,5
40	114,0	117,0	80	361,0	363,0
60	229,5	232,0	99,6	505,0	506,5

1,3096 spec. Gew. = 22,6 Atome Cd J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	54,0	52,0	40	198,0	175,5
19,5	115,0	90,0			
40	135,0	135,0	80	366,0	370,0
60	240,0	241,0	99,6	509,0	510,5

Lösungen von Jodzink.

1,2340 spec. Gew. = 18,8 Atome (30,0) Zn J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	89,0	90,0	40	238,25	225,0
19,5	154,0	137,0			
40	136,0	121,0	80	365,0	362,0
60	240,0	230,5	99,8	511,0	514,0

1,5121 spec. Gew. = 46,6 Atome Zn J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	36,0	29,0	40	241,5	241,0
19,5	128,0	124,0			
<hr/>					
40	86,5	70,0	80	353,5	348,5
60	212,0	202,0	99,8	508,0	511,5

1,7871 spec. Gew. = 80,8 Atome (129,0) Zn J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	45,0	45,0	40	285,0	277,0
19,5	159,0	146,5	60	421,0	419,5
<hr/>					
60	208,0	189,5	100	505,0	509,5
80	353,0	342,0			

1,9746 spec. Gew. = 109,0 Atome Zn J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	43,0	38,0	40	290,0	291,0
19,5	158,0	155,0	60	430,0	436,0
<hr/>					
60	211,0	191,0	99,8	504,0	505,5
80	352,0	348,0			

2,3976 spec. Gew. = 198,4 Atome (316,6) Zn J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	34,0	31,0	40	298,5	301,0
19,5	160,0	159,0	60	440,0	447,0
<hr/>					
60	217,0	219,5	99,9	505,0	511,0
80	359,0	364,5			

#### Lösungen von Jodmagnesium.

1,1982 spec. Gew. = 18,3 Atome (25,5) Mg J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	73,0	60,0	60	283,0	275,5
19,5	119,5	107,5	80	391,0	386,0
40	192,5	182,0	99,6	510,0	513,5

1,4045 spec. Gew. = 40,0 Atome Mg J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	56,5	61,5	60	297,0	303,0
19,5	123,0	128,0	80	398,0	405,0
40	206,0	210,0	99,8	509,0	513,0

1,5320 spec. Gew. = 54,8 Atome Mg J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	65,0	65,0	60	319,0	300,0
19,5	147,0	124,0	80	415,0	398,0
40	231,0	208,0	99,6	507,0	510,5

1,7192 spec. Gew. = 78,8 Atome (109,6) Mg J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	85,0	86,0	60	324,0	325,0
19,5	150,5	167,0	80	413,0	415,0
40	240,0	239,5	99,6	500,0	511,0

1,8340 spec. Gew. = 95,7 Atome (133,1) Mg J<sup>1)</sup>.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
19°,5 C.	186,5	171,0	80	427,5	417,0
40	264,5	250,0	99,8	506,0	510,5
60	344,5	332,0			

#### Lösungen von Jodbaryum.

1,3696 spec. Gew. = 24,4 Atome (47,8) Ba J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	59,0	49,0	40	221,5	216,0
19,5	130,5	122,0			
40	165,0	154,0	80	382,5	376,0
60	267,5	258,5	99,5	502,0	507,5

- 1) Als diese Lösung noch weiter concentrirt wurde, war ich etwas über die Löslichkeitsgränze hinausgegangen. Als der Ausdehnungsapparat eine Stunde in schmelzendem Eise gestanden hatte und ich das Volum beobachten wollte, war die ganze Masse erstarrt. Ich glaubte den Apparat schon verloren und war nicht wenig überrascht, als ich denselben ganz unversehrt fand und mich von der diesen Vorgang begleitenden so ganz enormen Contraction überzeugen konnte.

1,6251 spec. Gew. = 44,4 Atome Ba J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	55,0	60,0	40	255,0	255,0
19,5	140,0	162,0			
<hr/>					
40	171,0	164,5	80	393,5	389,5
60	278,0	273,5	99,4	507,0	511,5

1,8526 spec. Gew. = 64,6 Atome (126,4) Ba J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	29,0	30,5	40	240,0	237,5
19,5	131,0	128,5			
<hr/>					
19,5	65,5	59,0	80	395,0	393,0
60	283,0	278,0	99,6	506,0	508,5

2,0487 spec. Gew. = 84,8 Atome Ba J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
19°,5 C.	78,0	63,0	80	404,0	395,0
40	187,5	173,5	99,2	505,0	505,5
60	294,5	283,0			

## Lösungen von Jodstrontium.

1,6753 spec. Gew. = 56,7 Atome (96,9) Sr J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	56,0	57,0	40	259,0	248,0
19,5	156,5	141,5			
<hr/>					
40	179,5	173,0	80	394,0	394,0
60	284,0	281,5	99,7	507,0	510,0

1,4513 spec. Gew. = 35,2 Atome Sr J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	38,0	31,0	40	215,0	211,5
19,5	119,0	113,0			
<hr/>					
40	169,0	170,0	80	387,0	388,0
60	273,0	274,0	99,8	506,0	514,0



1,2342 spec. Gew. = 17,3 Atome (29,6) Sr J.

Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>
0° C.	45,0	36,5	40	186,0	178,0
19,5	104,0	93,5			

---

40	157,0	156,0	80	372,0	372,0
60	256,0	256,0	99,8	500,0	501,5

1,8783 spec. Gew. = 78,6 Atome Sr J.

Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>
0° C.	51,0	53,5	40	250,0	256,0
19,5	147,0	150,0			

---

19,5	81,0	79,0	80	395,0	398,0
60	287,5	290,0	99,8	502,0	509,0

2,0607 spec. Gew. = 102,0 Atome (174,3) Sr J.

Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>
19°,5 C.	97,0	83,0	80	402,0	396,0
40	198,5	188,0	99,7	500,0	502,5
60	299,0	291,0			

#### Lösungen von Jodcalcium.

1,2377 spec. Gew. = 20,9 Atome (30,8) Ca J.

Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>
0° C.	29,0	26,0	60	272,0	264,0
19,5	94,0	79,0	80	383,0	379,5
40	175,5	164,0	99,9	505,0	513,5

1,4905 spec. Gew. = 47,0 Atome Ca J.

Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>	Temp.	<i>a</i>	<i>b</i>
0° C.	3,5	1,0	60	293,0	287,5
19,5	95,0	82,5	80	400,5	400,0
40	192,0	182,0			

---

40	176,0	159,0	99,8	496,0	499,0
----	-------	-------	------	-------	-------

1,6529 spec. Gew. = 65,7 Atome (96,6) Ca J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	48,5	47,5	40	245,0	249,0
19,5	143,0	144,0			
<hr/>					
40	183,0	192,0	80	392,0	406,5
60	285,5	298,0	99,9	505,0	513,0

1,9168 spec. Gew. = 103,0 Atome Ca J <sup>1)</sup>.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	69,5	67,0	40	268,5	270,5
19,5	167,0	166,5			
<hr/>					
40	205,0	212,0	80	402,5	414,5
60	303,0	313,0	99,8	506,0	510,0

Die nachfolgende Tabelle enthält die Volumina der Salzlösungen, wie sie sich aus den vorstehenden Angaben berechnen und ist hierbei auch wieder wie früher das Volum bei 19°,5 C. als Einheit angenommen. In dieser Tabelle ist den einzelnen Columnen überschrieben *die Anzahl der wasserfreien Salzatome, welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten ist.*

Li J.

	18,2	38,1	57,8	80,0	116,4
0° C.	0,99533	0,99339	0,99233	0,99170	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00750	1,00846	1,00890	1,00924	1,00946
60	1,01680	1,01788	1,01842	1,01870	1,01885
80	1,02794	1,02848	1,02871	1,02864	1,02839
100	1,04066	1,04009	1,03953	1,03881	1,03799

- 1) Eine Lösung von dem spec. Gew. 1,9594 enthält 109,6 Atome oder 161,2 Gewichtstheile CaJ, wenn ihre Zusammensetzung auch wieder aus dem gefundenen Gehalte an Jod berechnet wird, und sey hier bemerkt, daß überhaupt sowohl bei den vorstehenden Lösungen der Jodüre, als auch bei den früher untersuchten Lösungen der Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Gehalt dieser Lösungen an wasserfreien Salzatomen aus dem gefundenen Gehalte an Chlor, Brom oder Jod berechnet wurde und daß, wo in anderer Weise dieser Gehalt bestimmt wurde, dies ausdrücklich angegeben ist.

## Cd J.

	22,6	46,4
0° C.	0,99461	
19,5	1,00000	1,00000
40	1,00863	1,01027
60	1,01935	1,02198
80	1,03218	1,03523
100	1,04667	1,04995

## Zn J.

	18,8	46,6	80,8	109,0	198,4
0° C.	0,99403	0,99053	0,98913	0,98841	0,98736
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00877	1,01157	1,01278	1,01332	1,01392
60	1,01960	1,02461	1,02658	1,02744	1,02815
80	1,03249	1,03914	1,04161	1,04247	1,04269
100	1,04751	1,05522	1,05766	1,05823	1,05756

## Mg J.

	18,3	40,0	54,8	78,8	95,7
0° C.	0,99496	0,99310	0,99262	0,99255	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00762	1,00846	1,00859	1,00837	1,00803
60	1,01697	1,01780	1,01772	1,01699	1,01628
80	1,02797	1,02806	1,02753	1,02608	1,02482
100	1,04050	1,03918	1,03794	1,03546	1,03354

## Ba J.

	24,4	44,4	64,6	84,8
0° C.	0,99256	0,99062	0,98988	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00940	1,01059	1,01099	1,01114
60	1,01990	1,02154	1,02211	1,02209
80	1,03164	1,03323	1,03357	1,03327
100	1,04450	1,04541	1,04520	1,04435

## Sr J.

	17,3	35,2	56,7	78,6	102,0
0° C.	0,99389	0,99166	0,99056	0,99028	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00854	1,00986	1,01052	1,01052	1,01046
60	1,01866	1,02042	1,02130	1,02115	1,02076
80	1,03037	1,03195	1,03255	1,03205	1,03129
100	1,04340	1,04435	1,04425	1,04314	1,04174

## Ca J.

	20,9	47,0	65,7	103,0
0° C.	0,99374	0,99111	0,99035	0,99009
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00854	1,00998	1,01043	1,01034
60	1,01851	1,02043	1,02099	1,02043
80	1,02991	1,03151	1,03187	1,03061
100	1,04273	1,04340	1,04303	1,04082

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle wurden mittelst graphischer Interpolation die Volumina abgeleitet, welche die Salzlösungen zeigen, wenn neben je 100 Gewichtstheilen Wasser die den einzelnen Columnen überschriebene, um eine constante Gröfse wachsende Anzahl von Salzatomen in ihnen enthalten ist, und ist die Einrichtung der folgenden Tabellen ganz die der früheren (Bd. 105, S. 376).

## Li J

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99512	184	0,99328	102	0,99226	56	0,99170		
	488		672		774		830		
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	760		832		894		924		942
40	1,00760	92	1,00852	42	1,00894	30	1,00924	18	1,00942
	932		942		952		946		942
60	1,01692	102	1,01794	52	1,01846	24	1,01870	14	1,01884
	1108		1058		1028		994		964
80	1,02800	52	1,02852	22	1,02874	10	1,02864	16	1,02848
	1260		1150		1072		1018		986
100	1,04060	58	1,04002	56	1,03946	64	1,03882	48	1,03834

## Mg J

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99478	168	0,99310	52	0,99258	4	0,99254		
	522		690		742		746		
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	770		846		860		834		794
40	1,00770	76	1,00846	14	1,00860	26	1,00834	40	1,00794
	934		934		902		862		816
60	1,01704	76	1,01780	18	1,01762	66	1,01696	86	1,01610
	1094		1026		966		904		840
80	1,02798	8	1,02806	78	1,02728	128	1,02600	150	1,02450
	1242		1112		1014		932		856
100	1,04040	122	1,03918	176	1,03742	210	1,03532	226	1,03306

## Zn J

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99380	272	0,99108	122	0,98986	72	0,98914	54	0,98860
	620		892		1014		1086		1140
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	690		1102		1224		1276		1318
40	1,00890	212	1,01102	122	1,01224	52	1,01276	42	1,01318
	1096		1238		1346		1380		1406
60	1,01986	374	1,02360	210	1,02570	86	1,02656	68	1,02724
	1294		1420		1480		1502		1502
80	1,03280	500	1,03780	270	1,04050	108	1,04158	68	1,04226
	1510		1574		1614		1602		1584
100	1,04790	564	1,05354	310	1,05664	96	1,05760	50	1,05810

## CdJ

	20		40
0° C.	0,99490		
	510		
19,5	1,00000	0	1,00000
	836		990
40	1,00836	154	1,00990
	1060		1150
60	1,01896	244	1,02140
	1276		1318
80	1,03172	286	1,03458
	1446		1462
100	1,04618	302	1,04920

## CaJ

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99390	230	0,99160	106	0,99054	38	0,99016	8	0,99008
	610		840		946		984		992
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	848		970		1034		1056		1040
40	1,00848	122	1,00970	64	1,01034	22	1,01056	16	1,01040
	992		1034		1054		1048		1016
60	1,01840	164	1,02004	84	1,02088	16	1,02104	48	1,02056
	1144		1118		1092		1068		1028
80	1,02984	138	1,03122	58	1,03180	8	1,03172	88	1,03084
	1286		1208		1140		1078		1028
100	1,04270	60	1,04330	10	1,04320	70	1,04250	138	1,04112

## SrJ

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99340	208	0,99132	84	0,99048	22	0,99026		
	660		868		952		974		
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	880		1008		1054		1052		1046
40	1,00880	128	1,01008	46	1,01054	2	1,01052	6	1,01046
	1022		1062		1078		1062		1034
60	1,01902	168	1,02070	62	1,02132	18	1,02114	34	1,02080
	1168		1146		1116		1086		1056
80	1,03070	146	1,03216	32	1,03248	48	1,03200	64	1,03136
	1290		1226		1160		1106		1052
100	1,04360	82	1,04442	34	1,04408	102	1,04306	118	1,04188

## BaJ

	20		40		60		80	
0° C.	0,99318	222	0,99096	96	0,99000			
	682		904		1000			
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	
	900		1042		1094		1112	
40	1,00900	142	1,01042	52	1,01094	18	1,01112	
	1038		1082		1110		1102	
60	1,01938	186	1,02124	80	1,02204	10	1,02214	
	1176		1172		1152		1128	
80	1,03114	182	1,03296	60	1,03356	14	1,03342	
	1304		1232		1180		1116	
100	1,04418	110	1,04528	8	1,04536	78	1,04458	

Es folgt hiernächst ein Versuch, die Zahlen der vorstehenden und der entsprechenden frühern Tabellen in etwas übersichtlicher Weise zusammenzustellen und werden zu diesem Zwecke mit einander verglichen erstlich die verschiedenen Concentrationsgrade ein und derselben Salzlösung und alsdann zweitens die gleichen Concentrationsgrade verschiedener Salzlösungen. Jener erste Vergleich führt auf die bereits früher (a. a. O.) besprochenen Distanzen gleichen Volums.

Die drei nachfolgenden mit Cl, Br und J überschriebenen Schemata werden das Verhalten der Distanz gleichen Volums bei den neun Chlorüren (Cl) und den entsprechenden Bromüren (Br) und Jodüren (J) veranschaulichen. In jedem dieser drei Schemata sind, wie auch früher, die Salz-atome wieder so geordnet, wie in dem gemeinschaftlichen Schema

Li	Na	K
Mg	Zn	Cd
Ca	Sr	Ba

deren positive Atome geordnet sind.

Cl			Br			J		
0-46	100-87 5	77-	49-66	+ - + 7	88-80 5	89-69	+ - 60	+ - 45 7
0-0	+ - 69	+ - +	51-0	+ - 87	+ - + 5	81-0	+ - +	+ -
77-+	82-83 5	91-	88-82	93-88 5	+ - + 5	+ - 0	+ - 0	+ - 68 7

In jedem der vorstehenden Schemata bezeichnet die vor dem Minuszeichen stehende Zahl die Distanz gleichen Volums für den Fall, daß die beiden Concentrationsgrade von 20 und 40 Salzatomem, die andere hinter dem Minuszeichen stehende Zahl dagegen dieselbe Distanz für den Fall, daß die beiden Concentrationsgrade von 80 und 100 Salzatomem mit einander verglichen werden. Die

Zahlen 5 und 7, welche hin und wieder unter den letztern Zahlen stehen, bedeuten, dafs in diesen Fällen nicht die Concentrationsgrade von 80 und 100, sondern nur die von 40 und 60 (5) oder von 60 und 80 (7) Salzatomen mit einander verglichen wurden. Bei den Salzlösungen, wo die Distanz gleichen Volums gröfser ist als  $100^{\circ} - 19^{\circ},5$ , der eine Endpunkt derselben also über  $100^{\circ}$  liegt, ist diefs durch ein + Zeichen angedeutet.

Wie die Zahlen der vorstehenden Schemata ausweisen, wird bei steigender Concentration die Distanz gleichen Volums in den meisten Fällen kleiner und nur in einigen wenigen Fällen (Li Cl, Ca Cl, Sr Cl und Li Br) wird sie unter denselben Verhältnissen gröfser. Die letztgenannten vier Salzatome gehören den relativ leichtern an und ist es nicht schwer zu verfolgen, wie sie durch Substitution von Br oder J an Stelle von Cl in die Kategorie der relativ schwereren Salzatome übergehen. Da Substitution schwererer Atome derselben Triade schon in manchen Fällen einen qualitativ gleichen Effect bedingte wie gesteigerte Concentration, so möchte die Annahme wohl nicht unwahrscheinlich seyn, dafs die einfachen Verhältnisse in den Lösungen der relativ leichtern Salzatome durch die überwiegende Wassermenge nur gestört sind und durch eine nur hinreichend gesteigerte Concentration erst deutlich hervortreten.

Der zweite Vergleich, welcher die Ausdehnung der bei  $19^{\circ},5$  C. gleichen Volumina verschiedener Salzlösungen für gleiche Temperaturabstände betrifft, läfst sich mit Hülfe der nächstfolgenden Tabelle leicht anstellen.



20	40	60	80	100 Atome
Zn Cl	Zn Br	Zn J	Zn J	Zn J
Zn Br	Zn Cl	Zn Br	Zn Br	Zn Br
Zn J	Zn J	Zn Cl	Zn Cl	Zn Cl
Cd J	Cd J	Cd Br	Cd Cl	Cd Cl
Na J	Cd Br	Cd Cl	Na J	Na J
Cd Br	Cd Cl	Na J	Na Br	Sr J
Cd Cl	Na J	Ba J	Ba J	Ca J
Ba J	Ba J	K J	K J	Ca Br
K J	K J	Na Br	Sr J	Li J
Sr J	Sr J	Sr J	Ca J	Ca Cl
Na Br	Na Br	Ca J	Ca Br	Mg J
Ca J	Ca J	Ba Br	Li J	Li Br
Na Cl	Na Cl	Na Cl	Ca Cl	Mg Br
K Br	Ba Br	K Br	Mg J	Li Cl
Ba Br	K Br	Sr Br	Li Br	Mg Cl
Sr Br	Sr Br	Li J	Mg Br	
K Cl	Ba Cl	Ba Cl	Ca Br	
Li J	Li J	Sr Cl	Li Cl	
Mg J	K Cl	Mg J	Mg Cl	
Sr Cl	Ca Br	Ca Cl		
Ca Br	Mg J	Li Br		
Ca Cl	Sr Cl	Mg Br		
Li Br	Ca Cl	Mg Cl		
Mg Br	Li Br	Li Cl		
Mg Cl	Mg Br			
Li Cl	Mg Cl			
	Li Cl			

Die vorstehende Tabelle enthält in fünf verschiedenen Columnen eine Darstellung der Aufeinanderfolge, welche die bei 19°,5 C. gleichen Volumina der überschriebenen fünf verschiedenen Concentrationsgrade hinsichtlich ihrer Gröfse bei 100° C. zeigen. Es ist auch hier nicht zu verkennen, dafs die Verhältnisse bei den niedern Concentrationsgraden weniger einfach sind als bei den höhern, bei welch letztern zunächst ein jedes Jodür ein größeres Volum hat als das entsprechende Bromür und dieses wieder ein größeres Volum als das entsprechende Chlorür, wo ferner das Volum des schwereren Seitengliedes einer jeden Triade größer ist als das des leichtern Seitengliedes (K größer als Li oder Cd größer als Mg oder Ba größer als Ca und zwar ebensowohl in Verbindung mit Cl, als auch mit Br oder J), wo ferner auch die homologen Seitenglieder der Seitentriaden hinsichtlich ihres Volums dieselbe Aufeinanderfolge zeigen wie hinsichtlich ihres Gewichts (Ca größer

als Li und Ba gröfser als K und zwar ebensowohl in Verbindung mit Cl als auch mit Br oder J) und wo endlich nur noch die Mittelglieder in Folge der Modification der mittlern Eigenschaft nicht immer zwischen ihren Seitengliedern liegen; aber auch selbst hier beobachtet man für die höheren Concentrationsgrade einfachere Verhältnisse als für die niederen.

Aus den Werthen der vorstehenden Tabellen berechnen sich die Volumina, welche die Salzlösungen bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen, *wenn bei jeder dieser Temperaturen das Volum des lösenden Wassers als 100 angenommen wird*, wie folgt:

Atome Li J					
	20	40	60	80	100
0° C.	106,88	113,88	121,00	128,12	
19,5	107,24	114,48	121,76	129,00	136,20
40	107,40	114,76	122,10	129,40	136,64
60	107,40	114,78	122,14	129,42	136,68
80	107,32	114,62	121,94	129,18	136,36
100	107,14	114,32	121,52	128,66	135,78

Atome Mg J					
	20	40	60	80	100
0° C.	104,92	110,42	116,24	122,20	
19,5	105,32	111,02	116,94	122,94	129,00
40	105,48	111,28	117,22	123,22	129,24
60	105,50	111,30	117,20	123,14	129,10
80	105,40	111,10	116,94	122,80	128,66
100	105,20	110,78	116,48	122,20	127,96

Atome Zn J					
	20	40	60	80	100
0° C.	105,20	111,58	118,74	126,16	133,62
19,5	105,70	112,42	119,78	127,36	134,96
40	105,99	112,97	120,51	128,20	135,90
60	106,17	113,34	121,00	128,76	136,54
80	106,27	113,58	121,33	129,14	136,94
100	106,35	113,72	121,52	129,32	137,10

## Atome CdJ

	20	40
0° C.	106,42	
19,5	106,80	113,82
40	107,04	114,24
60	107,18	114,50
80	107,26	114,64
100	107,28	114,66

## Atome CaJ

	20	40	60	80	100
0° C.	104,92	110,42	116,26	122,36	128,70
19,5	105,40	111,20	117,20	123,40	129,80
40	105,64	111,60	117,70	123,94	130,36
60	105,72—	111,72—	117,84—	124,10—	130,46—
80	105,66	111,64	117,72	123,94	130,26
100	105,52	111,40	117,40	123,52	129,76

## Atome SrJ

	20	40	60	80	100
0° C.	105,36	111,32	117,64	124,32	
19,5	105,90	112,12	118,60	125,36	132,40
40	106,18	112,56	119,12	125,90	132,98
60	106,28—	112,72—	119,30—	126,08—	133,12—
80	106,26	112,66	119,20	125,94	132,94
100	106,12	112,44	118,90	125,54	132,44

## Atome BaJ

	20	40	60	80
0° C.	106,02	112,60	119,52	
19,5	106,58	113,46	120,54	128,00
40	106,88	113,94	121,12	128,64
60	107,00—	114,12—	121,34—	128,86—
80	106,98	114,10	121,28	128,78
100	106,86	113,88	120,98	128,38

Um die Zahlen der vorstehenden und der entsprechenden frühern Tabellen etwas besser übersehen zu können, sind dieselben für den Concentrationsgrad von 40 Salz-  
atomen in Figur 1 und 2 Tafel I graphisch dargestellt

und zwar so, daß die Temperaturen durch Abscissen und die diesen entsprechenden Volumina durch Ordinaten ausgedrückt sind.

Die Salzlösungen, deren relative Volumina hinsichtlich ihrer Aufeinanderfolge diese beiden Figuren darstellen, werden erhalten, wenn das neben einer Curve stehende positive Atom mit dem darüberstehenden und der ganzen verticalen Columnne gemeinschaftlichen negativen Atome verbunden wird. Die Temperaturen, bei welchen die Maxima der Volumina und die Kreuzungspunkte zweier Curven liegen, sind ebendaselbst angegeben und sind diese Zahlen das Ergebniss der graphischen Interpolation. Es wurde ferner darauf Rücksicht genommen, daß der Anfangs- und Endpunkt einer jeden Curve hinsichtlich der relativen Lage den Zahlen der vorstehenden Tabellen entspricht, wohingegen der relative Abstand der einzelnen Curven, so lange diese nicht sich bedeutend nähern oder sich kreuzen, unberücksichtigt geblieben ist, da dieser Gegenstand hier weniger in Betracht kommt.

Eine Erscheinung, welche die Figuren 1 und 2 zunächst beobachten lassen, ist wohl die, daß von den 27 verschiedenen Salzlösungen nicht weniger als 21 innerhalb der engen Grenzen von  $0^{\circ}$  bis  $100^{\circ}$  ein Maximum des Volums darbieten, und daß selbst bei den übrigen 6 Salzlösungen dieses Maximum nur um etwas über  $100^{\circ}$  liegen kann. Diese Maxima des Volums zeigen, obgleich in ein so enges Temperaturintervall zusammengedrängt, nichtsdestoweniger eine auffallend regelmäßige relative Lage, wenigstens so lange man nur die Seitenglieder ein und derselben Triade oder die homologen Seitenglieder der beiden Seitentriaden mit einander vergleicht. In all diesen Fällen hat nämlich die Salzlösung ihr Maximum des Volums bei der höhern Temperatur, deren Salzatom das größere Gewicht hat. Bei den Lösungen der Mittelglieder liegt in Folge der Modification der mittlern Eigenschaft das Maximum des Volums in einigen Fällen zwischen denen der zugehörigen Seitenglieder, wohingegen es in anderen Fällen diese Grenzen nach einer

Seite hin überschreitet, so zwar, daß bei den Lösungen der Mittelglieder die Temperatur höher noch ist als bei denen der zugehörigen schwereren Seitenglieder. Fälle der ersten Art bilden die Mittelglieder Li Br, Na Br, K Br, Mg Br, Ca Br, Sr Br, Ba Br <sup>1)</sup> und Sr Cl, Sr Br, Sr J. Fälle der zweiten Art bilden die Mittelglieder Na Cl, Na Br, Na J und Zn Cl, Zn Br, Zn J, Cd Cl, Cd Br, Cd J. Die Uebergänge bilden Mg Cl, Mg Br, Mg J. Der Verlauf, den die Modification der mittleren Eigenschaft nimmt, ist also sehr regelmäsig und wie schon in verschiedenen anderen Fällen (Bd. 105, S. 383), so erscheint sie auch hier wieder bei der Triade Na gröfser als bei der conjugirten Triade Sr.

Je nach der Lage, welche die Maxima des Volums einnehmen, ändert sich auch das Verhältnifs der relativen Volumina, welche ein und dieselbe Salzlösung bei den Gränztemperaturen 0° und 100° C. einnimmt. Liegt das Maximum des Volums ziemlich in der Mitte dieses Temperaturintervalls, so sind die Volumina bei 0° und 100° auch wenig verschieden, liegt es unter 50°, so ist bei 0° das gröfsere und liegt es über 50°, so ist bei 100° das gröfsere Volum. Hinsichtlich ihres Verlaufs würden also die einzelnen Curven, wenn nur hinreichend weit verfolgt, ein im Allgemeinen nur wenig verschiedenes Ansehen darbieten und sind es also hauptsächlich wohl nur die vorerwähnte verschiedene Lage der Maxima und die weiter unten noch zu behandelnde verschiedene Lage der Curven selbst, welche mit einander vereint die so verschiedenen Erscheinungen der Figuren 1 und 2 hervorrufen.

Die nächstfolgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Temperaturen, bei welchen das Maximum des Volums liegt für den Concentrationsgrad 20 und für den höchsten beobachteten Concentrationsgrad, welcher letzterer aus den Zusammenstellungen zu ersehen ist. Nur die beiden äußersten Concentrationsgrade sind hier berücksichtigt, weil

1) Die beiden noch übrigen Mittelglieder dieser Reihe Zn Br und Cd Br gehören wahrscheinlich auch hierher.

die Temperaturen der Maxima bei steigender Concentration sich so wenig ändern, daß die Unterschiede dieser beiden Temperaturen nur in einigen wenigen Fällen die Grenzen der Interpolationsfehler überschreiten.

Temperatur der Maxima. (Curven des Volums.)

LiCl	NaCl	KCl	LiBr	NaBr	KBr	LiJ	NaJ	KJ
30—29	57—57	50—50	37—36	64—64	57—54	54—52	80—74	70—64
MgCl	ZnCl	CdCl	MgBr	ZnBr	CdBr	MgJ	ZnJ	CdJ
35—30			40—34			54—40		
CaCl	SrCl	BaCl	CaBr	SrBr	BaBr	CaJ	SrJ	BaJ
48—50	50—50	55—55	52—53	56—55	59—58	62—57	66—59	70—65

Aus diesen Zahlen ist schon zu ersehen, daß die Aenderungen, welche die Temperaturen dieser Maxima durch Aenderungen der Concentration erleiden, der Art gleichmäÙig sind, daß die relative Lage dieser Maxima bei verschiedenen Concentrationsgraden nicht wesentlich verschieden ist von derjenigen, welche die Figuren 1 und 2 darstellen.

Wie nun weiter aus denselben Figuren ersichtlich ist, so verlaufen innerhalb des Temperaturintervalls 0° bis 100° ebensowohl die Curven der Seitenglieder ein und derselben Triade als auch die der homologen Glieder der conjugirten Seitentriaden ganz getrennt nebeneinander und wo eine Kreuzung zweier Curven beobachtet wird, ist eine derselben immer die eines Mittelgliedes. Bei den Seitengliedern ein und derselben Triade entspricht die Curve des größeren Volums der Curve, welche ihr Maximum bei der höhern Temperatur hat, wogegen bei den homologen Seitengliedern der Seitentriaden der entgegengesetzte Fall stattfindet. Die Curven der Mittelglieder liegen auch wieder in Folge der Modification der mittleren Eigenschaft bald zwischen denen der zugehörigen Seitenglieder, bald überschreiten sie diese Grenzen und lassen sich in den beiden Figuren die allmählichen Uebergänge deutlich verfolgen. Fälle der ersten Art bilden auch wieder die sämtlichen Bromüre, deren Curven, wie aus den Zahlen der vorstehenden Tabellen ersichtlich ist, stets zwischen denen

der entsprechenden Chlortüre und Jodtüre verlaufen. Es gehören dahin ferner auch wieder die drei Mittelglieder Sr Cl, Sr Br, Sr J. Die Kreuzungspunkte, welche die Uebergänge zu den Fällen der anderen Art bilden, finden sich hauptsächlich nur in der Columnne der Bromtüre, wohingegen die beiden anderen Columnen Cl und J nur einen einzigen Kreuzungspunkt aufzuweisen haben. Die Lage der Kreuzungspunkte ist indess, verschieden von der Lage der Maxima, je nach der Concentration sehr verschieden. So schwankt, wie mich wenigstens die graphische Interpolation belehrt hat, die Lage der Maxima bei veränderter Concentration meist innerhalb sehr enger Gränzen und nur einige wenige Fälle (Mg Cl, Mg Br, Mg J, Na J, K J) berechtigen zu dem Schlusse, daß die Temperatur, bei welcher das Maximum des Volums liegt, mit steigender Concentration abnimmt. Die Lage der Kreuzungspunkte dagegen schwankt schon so bedeutend, daß es nur geringer Concentrationsunterschiede bedarf, um den Figuren 1 und 2 ein ganz anderes Ansehen zu verleihen. Die Schwankungen sind indess sehr regelmäfsig, wie dies die folgende Zusammenstellung zeigen wird.

Temperatur der Kreuzungspunkte. (Curven des Volums.)

	20	40	60	80 Salzatome
(Li Na) Cl	16	—		
(Li Na) Br	60	48	35	20
(Li Na) J	9	—		
(Mg Zn) Br	48	0	—	
(Mg Ca) J	0	0	—	
(Sr Zn) Cl	37	—		
(Sr Zn) Br	90	55	20	
(Sr Zn) J	78	—		
(Ba Cd) Br	95	99	+	

In den vier verschiedenen Columnen der vorstehenden Tabelle, welche den vier verschiedenen Concentrationsgraden von 20, 40, 60 und 80 Salzatomen entsprechen, sind die Temperaturgrade zusammengestellt, bei welchen die Kreuzungspunkte je zweier nebenstehender Curven beobachtet

werden. Wo diese unter  $0^{\circ}$  liegen, ist es durch — und wo sie über  $100^{\circ}$  liegen, ist es durch + angedeutet. Die vorstehende Tabelle enthält die sämmtlichen wesentlichen Kreuzungspunkte <sup>1)</sup>, welche bisher beobachtet wurden und ist es wohl bemerkenswerth, dafs von diesen neun Kreuzungspunkten nicht weniger als acht mit steigender Concentration in niedrigere Temperaturen fortrücken und, einmal unter  $0^{\circ}$  angelangt, nicht wieder über  $0^{\circ}$  erscheinen, soweit wenigstens die Beobachtungen reichen. Nur der einzige Kreuzungspunkt der beiden Curven CdBr und BaBr macht eine Ausnahme von dieser Regel, indem er mit steigender Concentration in höhere Temperaturen fortrückt, bis er endlich über  $100^{\circ}$  der Beobachtung sich entzieht. Eine andere Erscheinung, welche in der vorstehenden Tabelle ebenfalls, wenn auch nicht so häufig wie die vorhergenannte, sich wiederholt, ist die, dafs der Kreuzungspunkt zweier Bromüre bei einer höhern Temperatur liegt, als der der entsprechenden Chlorüre oder Jodüre. Welche Lage indess die beiden letztern zu einander einnehmen und wie überhaupt das Fortrücken der Kreuzungspunkte vor sich geht, bleibt einstweilen noch unentschieden.

Wie schon oben für den Concentrationsgrad von 40 Salz- atomen hervorgehoben wurde und wie es ferner in der vorstehenden Tabelle auch für alle anderen bisher untersuchten Concentrationsgrade beobachtet wird, ist es stets die Curve des Mittelgliedes, welche, bald mit der des leichtern (1) bald mit der des schwereren (2) Seitengliedes sich kreuzend, die hauptsächlichsten Unterschiede der in den Figuren 1 und 2 zusammengestellten Erscheinungen bedingt.

Von der Ansicht ausgehend, dafs die Mittelglieder das Resultat einer innigen chemischen Verbindung der halbirtten Seitenglieder sind, ist es, wie bei jeder chemischen Verbindung, so auch hier die Modification der mittleren Eigen-

- 1) Wesentliche Kreuzungspunkte sind, wie auch schon früher hervorgehoben wurde, diejenigen, welche die Curven der Glieder ein und derselben Triade oder auch die Curven der homologen Glieder conjugirter Triaden bilden.



schaft, welche die relative Lage der Curven der Mittelglieder bestimmt und zwischen diesen und denen der zugehörigen Seitenglieder einen natürlichen Zusammenhang herstellt.

Die Werthe der Modification des mittlern Volums  $\left(\frac{h-m}{h}\right)$ , welche sich aus den vorstehenden und den entsprechenden frühern Zahlen berechnen, sind für die verschiedenen Concentrationsgrade und Temperaturen in den nächstfolgenden Tabellen zusammengestellt:

## I.

$$h = \text{Li} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right) \text{ und } m = \text{Li Br}$$

	20	40	60	80	100 Atome.
0° C.	-0,0010	-0,0014	-0,0016		
19,5	8	10	12	-0,0013	-0,0016
40	5	5	8	8	14
60	3	2	3	4	9
80	1	+0,0002	+0,0001	1	9
100	+0,0001	4	4	+0,0003	4

$$h = \text{Mg} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right) \quad h = \text{Zn} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right) \quad h = \text{Cd} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$$

	$m = \text{Mg Br}$	$m = \text{Zn Br}$	$m = \text{Cd Br}$
0° C.	-0,0001	+0,0063	+0,0026 (20) <sup>1)</sup>
19,5	+0,0002	68	23
40	3	70	20
60	7	70	21
80	9	68	22
100	11	63	22

	$m = \text{Mg Br}$	$m = \text{Zn Br}$	$m = \text{Cd Br}$
0° C.	+0,0004	+0,0100	
19,5	7	102	+0,0034 (40)
40	11	101	33
60	14	100	32
80	17	97	34
100	21	93	35

1) Die in Klammern befindlichen Zahlen bezeichnen den Concentrationsgrad der Salzlösungen, die Anzahl der Salzatome also, welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten sind.

0° C.	+ 0,0001	+ 0,0135 (60)
19,5	4	136
40	6	136
60	10	136
80	13	134
100	16	132

0° C.	+ 0,0003	+ 0,0169 (80)
19,5	4	171
40	8	171
60	10	172
80	13	172
100	15	171

0° C.		+ 0,0189 (100)
19,5	- 0,0001	191
40	+ 0,0002	192
60	4	194
80	6	195
100	8	194

	$h = \text{Ca} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$	$h = \text{Sr} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$	$h = \text{Ba} \left( \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} \right)$
	$m = \text{Ca Br}$	$m = \text{Sr Br}$	$m = \text{Ba Br}$
0° C.	+ 0,0009	+ 0,0015	- 0,0030 (20)
19,5	11	18	27
40	12	20	26
60	14	23	23
80	17	25	22
100	18	25	21

0° C.	+ 0,0022	+ 0,0030	- 0,0055 (40)
19,5	26	32	51
40	29	35	49
60	32	38	46
80	34	40	45
100	38	42	

0° C.	+ 0,0033	
19,5	35	+ 0,0049 (60)
40	38	52
60	40	54
80	42	56
100	45	58

0° C.	+ 0,0044 (80)	
19,5	45	
40	47	
60	49	
80	52	
100	54	

19,5 C.	+ 0,0052 (100)	
40	54	
60	55	
80	59	
100	63	

## II.

$h = \left(\frac{\text{Li} + \text{K}}{2}\right) \text{J}$	$h = \left(\frac{\text{Mg} + \text{Cd}}{2}\right) \text{J}$	$h = \left(\frac{\text{Ca} + \text{Ba}}{2}\right) \text{J}$
$m = \text{NaJ}$	$m = \text{ZnJ}$	$m = \text{SrJ}$
0° C. + 0,0106	+ 0,0044	+ 0,0010 (20)
19,5 90	34	8
40 79	24	8
60 69	15	8
80 62	5	6
100 56	- 0,0009	7

0° C. + 0,0184		+ 0,0017 (40)
19,5 164	0,0000	19
40 148	- 0,0018	19
60 134	39	18
80 121	63	19
100 111	89	18

0° C.	0,0242	+ 0,0021 (60)
19,5	219	23
40	199	24
60	184	24
80	168	25
100	155	24

19,5	+ 0,0264	+ 0,0027 (80)
40	244	31
60	226	32
80	209	33
100	192	33

## III.

$$h = \left( \frac{\text{Li} + \text{Ca}}{2} \right) J \quad h = \left( \frac{\text{Na} + \text{Sr}}{2} \right) J \quad h = \left( \frac{\text{K} + \text{Ba}}{2} \right) J$$

$$m = \text{Mg } J$$

$$m = \text{Zn } J$$

$$m = \text{Cd } J$$

0° C.	+ 0,0093	+ 0,0081	+ 0,0098 (20)
19,5	94	87	112
40	94	89	116
60	99	84	113
80	102	76	105
100	106	58	93

0° C.	+ 0,0154	+ 0,0095	
19,5	161	96	+ 0,0214 (40)
40	168	90	217
60	172	76	209
80	179	55	195
100	184	28	176

0° C.	+ 0,0201	+ 0,0074 (60)
19,5	213	73
40	224	61
60	233	41
80	241	12
100	249	- 0,0021

0° C.	+ 0,0243	+ 0,0054 (80)
19,5	258	48
40	272	32
60	286	9
80	297	— 0,0024
100	309	61

19°,5 C.	+ 0,0301	+ 0,0035 (100)
40	319	16
60	335	— 0,0012
80	349	46
100	362	86

Um auch die Zahlen der vorstehenden und der entsprechenden frühern Tabellen etwas besser übersehen zu können, sind dieselben auch wieder für den Concentrationsgrad von 40 Salzatomen in Fig. 6 graphisch dargestellt und zwar so, daß die Temperaturen durch Abscissen und die diesen entsprechenden Modificationen durch Ordinaten ausgedrückt sind. Die einzelnen Curven sind bezeichnet bloß durch die aus der Vereinigung der halbirtten Seitenglieder resultirenden Mittelglieder. Wie aus dieser Fig. 6 ersichtlich ist, sind auch hier wieder Verlauf und relative Lage der einzelnen Curven äußerst mannigfach; bald nimmt die Modification des mittlern Volums mit steigender Temperatur fortwährend zu, bald nimmt sie fortwährend ab, bald erreicht sie zwischen 0° und 100° ein Maximum oder Minimum. Es sind indess auch hier wieder diese Unterschiede dadurch bedingt, daß die Modification der mittlern Eigenschaft, im Allgemeinen ziemlich gleich verlaufend, ihre Maxima und Minima in den einzelnen Fällen bei verschiedenen Temperaturen zeigt. Dieser Schluß, wohin schon der erste flüchtige Anblick der Fig. 6 führt, wird noch mehr gerechtfertigt erscheinen, wenn man, wie es in den drei Figuren (Fig. 3, 4, 5, Taf. I) geschehen, die Fig. 6 zergliedert, so daß immer nur die drei vergleichbaren Curven zusammengestellt werden, wie weiter oben auch die Curven der Volumina miteinander verglichen wurden. In diesen

Figuren ist auf den relativen Abstand der einzelnen Curven keine Rücksicht genommen, da dieser aus Fig. 6 zu ersehen ist, sondern blofs auf deren relative Lage zueinander und zur Abscissenaxe sowie auf die relative Lage der Maxima und der Kreuzungspunkte, welche letztere in Temperaturen angegeben sind. Den drei Figuren 3, 4, 5 Taf. I entsprechen die drei frühern (Bd. 104, S. 145 u. f.) Schemata I, II und III und sind, wie dort, so auch hier nur die aus der Vereinigung der halbirtten Seitenglieder resultirenden Mittelglieder angeführt. Die Bezeichnungsweise der einzelnen Curven ist wieder die obige.

Aus den Zusammenstellungen Fig. 3, 4, 5, Taf. I ist leicht zu ersehen, wie die einzelnen in gleicher horizontaler Reihe nebeneinander stehenden Figuren in einander übergehen und sind in dieser Hinsicht namentlich die beiden ersten Reihen hervorzuheben, welche sich durch eine grofse Einfachheit vor den übrigen auszeichnen. In beiden folgen die entsprechenden Kreuzungspunkte in gleicher Weise aufeinander, so zwar, dafs die Kreuzungspunkte der Chlortüre bei der niedrigsten, die der Jodüre bei der nächstfolgenden, die der Bromüre bei der höchsten Temperatur liegen und eine nur wenig verschiedene Verschiebung der einzelnen Curven hinreicht, um aus der ersten Figur einer jeden Reihe die beiden nebenstehenden herzuleiten. Etwas verschiedener schon, als in den beiden vorhergehenden, erscheint die Verschiebung der einzelnen Curven in der dritten Reihe, wo nämlich der Kreuzungspunkt  $Zn$  (Cl J) von den entsprechenden der beiden nebenstehenden Figuren schon durch ein Intervall von mehr als  $100^{\circ}$  getrennt ist. Auch die Figuren der vierten Reihe möchten einander wohl näher stehen, als es auf den ersten Blick hin wohl scheint, denn bei der so grofsen Aehnlichkeit, welche zwischen den beiden letzten Figuren dieser Reihe sowohl hinsichtlich der Lage entsprechender Kreuzungspunkte, als auch hinsichtlich der Maxima entsprechender Curven beobachtet wird, ist es nicht unwahrscheinlich, dafs auch die Curven Cl und Br dieser beiden Figuren unter  $0^{\circ}$  sich kreuzen und somit die in der

ersten Figur dieser Reihe beobachtete Aufeinanderfolge herstellen werden. In den Figuren der fünften Reihe sind es nur die Curven des schwersten und des leichtesten Atoms, welche, von der ersten zur zweiten und dritten Figur fortschreitend, ihre Aufeinanderfolge wechseln. In den Figuren der sechsten Reihe endlich sind es wieder dieselben Curven, die des schwersten und des leichtesten Atoms, welche ihre Aufeinanderfolge wechseln, es geht ferner dieser Wechsel auch wieder genau in derselben Weise vor sich, wie in der fünften Reihe und beide Reihen unterscheidet hauptsächlich nur die relative Lage der Curve des mittleren Atoms.

Auch in den Figuren 3, 4, 5 ändern, gleichwie in denen des Volums, ebensowohl die Maxima, als auch die Kreuzungspunkte ihre relative Lage, wenn die Concentration der Salzlösungen eine andere wird. Die nächstfolgende Tabelle enthält zunächst eine Zusammenstellung der Temperaturgrade, bei welchen die zwischen 0 und 100° liegenden Maxima beobachtet werden, wenn der Concentrationsgrad von 20 zu 20 Salzatomem zunimmt.

Temperaturen der Maxima. (Curven der Modification.)

	20	40	60	80	100 Salz- atome
<u>Zn Br</u>	50	22	40	70	80
<u>Zn Br</u>	10	—			
<u>Zn J</u>	40	13	—		
<u>Cd Br</u>	22	12			
<u>Cd J</u>	41	37			

In dem ersten der fünf vorstehenden Fälle nehmen bei stetig gesteigerter Concentration die Temperaturen, bei denen das Maximum der Modification liegt, anfänglich ab, erreichen ein Minimum und nehmen darauf wieder zu. Auch in den vier übrigen Fällen nehmen diese Temperaturen anfänglich ab, ohne dafs indess bisher das Minimum erreicht

wurde, sey es nun, weil dieses unter  $0^{\circ}$  liegt (—), oder weil in Folge der Löslichkeitsverhältnisse der Concentrationsgrad nicht weiter gesteigert werden konnte.

Wie nun ferner die Temperaturen, bei welchen die Kreuzungspunkte liegen, sich ändern, wenn der Concentrationsgrad der Salzlösungen ebenfalls von 20 zu 20 Salzatomen zunimmt, wird die nächstfolgende Tabelle zeigen.

Temperaturen der Kreuzungspunkte. (Curven der Modification.)

	20	40	60 Salzatom
( <u>Zn</u> <u>Sr</u> ) Cl	24	—	
( <u>Zn</u> <u>Sr</u> ) Br	72	18	—
( <u>Zn</u> <u>Sr</u> ) J	76	0	
( <u>Cd</u> <u>Mg</u> ) Cl	63	63	
( <u>Cd</u> <u>Mg</u> ) Br	94	100	+
( <u>Cd</u> <u>Mg</u> ) J	84	94	
( <u>Zn</u> <u>Mg</u> ) Br	56	—	
<u>Zn</u> (Cl J)	9	0	
<u>Zn</u> (Cl J)	16	18	48
<u>Zn</u> (Br J)	90	+	
<u>Cd</u> (Cl J)	71	75	
( <u>Cd</u> <u>K</u> ) Br	38	37	

Unter den vorstehenden Fällen befinden sich ebensowohl solche, wo bei stetig gesteigerter Concentration die Temperaturen, bei denen die Kreuzungspunkte liegen, abnehmen, als auch solche, wo sie zunehmen. Minima wurden zwar bisher noch nicht mit Bestimmtheit beobachtet, allein es ist nicht unwahrscheinlich, daß solche dort wohl zu finden sind, wo die Temperaturen der Kreuzungspunkte für zwei aufeinander folgende Concentrationsgrade nur wenig oder gar nicht verschieden sind wie z. B. in dem vierten, neunten, elften und zwölften der vorstehenden Fälle.



Neben den Punkten, wo die Curven der Modification ein Maximum erreichen und denen, wo zwei solche Curven sich kreuzen, tritt noch eine dritte nicht weniger bemerkenswerthe Art von Punkten auf, die nämlich, wo die Curven der Modification die Linie des arithmetischen Mittels schneiden. Die Temperaturen, bei denen dieses vor sich geht, sind ebenfalls wieder verschieden je nach dem verschiedenen Concentrationsgrade der Salzlösungen, wie dieß die nächstfolgende Tabelle ausweist.

Temperaturen des arithmetischen Mittels.

	20	40	60	80	100 Salz- atome
<u>Zn Cl</u>	41	8	—		
<u>Zn Br</u>	+	69	43		
<u>Zn J</u>	88	20			
<u>Zn Cl</u>	90	79	77		
<u>Zn J</u>	+	+	88	66	52
<u>Li Br</u>	90	68	74	84	+
<u>Mg Br</u>	6	—	—	—	27

Den vorstehenden Zahlen zufolge nehmen also auch die Temperaturen des arithmetischen Mittels bei stetig gesteigerter Concentration anfänglich ab, erreichen ein Minimum und nehmen darauf wieder zu.

Minima der Modification wurden bisher, mit einiger Bestimmtheit wenigstens, erst in einem einzigen Falle (Cd Br) beobachtet und können demnach diese Minima der Modification, wenn sie auch in den meisten Fällen unter der Linie des arithmetischen Mittels liegen werden, doch auch in einzelnen Fällen über derselben liegen.

Um die Zahlen der drei letzten Tabellen, so wie die der beiden frühern, welche die Maxima und die Kreuzungspunkte der Curven des Volums betreffen, leicht übersehen zu können, sind dieselben in vier verschiedenen Figuren graphisch dargestellt und zwar so, daß die Concentrations-

grade durch Ordinaten und die Temperaturen, bei welchen für diese Concentrationsgrade die Volumina oder die Modificationen ihr Maximum erreichen und wo letztere Null sind oder wo die Kreuzungspunkte liegen, durch Abscissen ausgedrückt sind.

Die Curven des größten Volums liegen in der beigegebenen Fig. 7 Taf. I der Deutlichkeit wegen nebeneinander und bilden drei getrennte Gruppen, die der Chlorüre, der Bromüre und der Jodüre; in der Wirklichkeit liegen diese drei Gruppen aufeinander und zwar so, daß jedes Bromür rechts von dem entsprechenden Chlorür und jedes Jodür wieder rechts von dem entsprechenden Bromür liegt. Die Verschiebung, welche die einzelnen Curven erleiden, wenn Cl durch Br oder dieses durch J substituiert wird, muß demnach wohl eine ziemlich gleichmäßige seyn. Eine so regelmäßige Aufeinanderfolge dreier zusammengehöriger Curven, wie die vorgenannte, wird bei den Curven der einzelnen Gruppen nur in zwei Fällen (Ca Sr Ba und Li Mg Ca) beobachtet und deutet der letzte dieser beiden Fälle, selbst wenn auch der Verlauf der einzelnen Curven nicht ganz richtig seyn sollte, doch ziemlich bestimmt darauf hin, daß eine solche regelmäßige Aufeinanderfolge der einzelnen Curven nur innerhalb bestimmter Concentrationsgrade beobachtet wird. Neben den beiden Curven Li und Mg können einstweilen keine andere zusammengehörige Curven angeführt werden, deren Kreuzungspunkte mit derselben Bestimmtheit sich innerhalb der bisher behandelten Concentrationsgrade beobachten lassen und was weiter oben über die relative Lage der Maxima des Volums für den Concentrationsgrad von 40 Salzatomen hervorgehoben wurde, gilt also auch, den einen Fall abgerechnet, für alle übrigen bisher beobachteten Concentrationsgrade.

Die Curven gleichen Volums unterscheiden sich, wie aus der beigegebenen Fig. 8 Taf. I ersichtlich ist, in Fällen, wo drei und selbst vier Punkte beobachtet sind, nur wenig von der geraden Linie. Von den vielen möglichen Curven gleichen Volums sind es verhältnißmäßig nur wenige, welche

in das Beobachtungsintervall hineinfallen und unterscheiden sich also in dieser Hinsicht die Curven gleichen Volums schon wesentlich von denen des größten Volums. Ein zweiter nicht weniger auffallender Unterschied ist wohl der, daß die Curven gleichen Volums eine so sehr verschiedene Lage zu den Coordinatenaxen einnehmen, während die sämtlichen bisher beobachteten Curven des größten Volums der Ordinatenaxe mehr oder weniger parallel laufen. Obgleich nun auch die Curven gleichen Volums durch ein weites Intervall hindurch vertheilt sind, so sind doch die wenigen, deren Verlauf bisher einigermaßen verfolgt wurde, nicht ganz ohne Interesse. Es ist hierbei zunächst hervorzuheben, daß die Curven gleichen Volums in zwei verschiedene Klassen sich gruppieren, je nachdem die Kreuzungspunkte, aus denen sie entstanden, verschieden sind. Entweder sind nämlich die Kreuzungspunkte der Art, daß bei der nächst höhern Temperatur die Lösung des *schwereren* Salzatoms das größere Volum hat, oder sie sind der Art, daß bei der nächst höhern Temperatur die Lösung des *leichtern* Salzatoms das größere Volum hat <sup>1)</sup>. Unter den Curven der ersten Art sind zunächst hervorzuheben die drei Curven (Li Na) Cl und (Li Na) Br und (Li Na) J; unter denen der zweiten Art die drei Curven (Sr Zn) Cl und (Sr Zn) Br und (Sr Zn) J. Jene drei Curven und diese haben unter sich einen so auffallend ähnlichen Verlauf, daß die Beobachtungsgränzen nur wenig erweitert zu werden brauchen, damit beide Curvensysteme hinsichtlich der Aufeinanderfolge der einzelnen Curven sich nicht von einander unterscheiden. Eine Curve der ersten Art ist ferner die Curve (Mg Zn) Br. Diese entspricht der Curve (Li Na) Br und ist wohl nicht daran zu zweifeln, daß auch hier wieder die Curven Cl und J links von der Curve Br zu suchen sind. Was für

1) Um auch schon durch die Bezeichnungsweise der einzelnen Curven anzudeuten, welcher von diesen beiden Klassen sie angehören, so nimmt von den beiden eine Curve bezeichnenden Salzatomen die erste Stelle immer dasjenige ein, dessen Lösung bei der nächst höhern Temperatur das kleinere Volum hat.

diese Ansicht auch noch spricht, ist wohl der Umstand, daß die Curven Cl und J, lägen sie rechts von der Curve Br, von dieser durch ein Intervall getrennt seyn müßten, welches bei weitem größer ist, als eines der bisher beobachteten.

Die Curven der größten Modification sind gemeinschaftlich mit denen des arithmetischen Mittels in ein und derselben Fig. 9 Taf. I dargestellt und zwar jene durch gröbere, diese durch feinere Linien, so daß beide leicht zu unterscheiden sind. Unter ihnen sind es namentlich drei (Mg Br, Zn Br und Li Br), welche in einem verhältnißmäßig engen Raume ein deutliches Bild liefern von dem Verlaufe, den auch wohl die übrigen Curven in mehr oder weniger weiten Räumen nehmen werden.

Was nun die einzelnen Curven anlangt, so sind zunächst die Curven der größten Modification, obgleich deren nur wenige in das Beobachtungsintervall hineinfallen, sämmtlich gleich bemerkenswerth. Die Curve Zn Br verdient nicht bloß hervorgehoben zu werden wegen ihres so ausgezeichneten Verlaufs, sondern überdies auch noch deshalb, weil es gerade nur das Atom Zn, das Mittelatom des Schemas

Li	Na	K
Mg	Zn	Cd
Ca	Sr	Ba

und neben ihm kein anderes Atom dieses Schemas ist, mit welchem verbunden die beiden halbirtten Atome Cl und J, zu ihrem Mittelatome Br sich vereinigend, unter den gewöhnlichen obwaltenden Verhältnissen ein Maximum der Modification erreichen. Die andern vier Curven der größten Modification (Zn Br, Zn J, Cd Br, Cd J) bilden eine Gruppe zusammengehöriger Curven, welche sich ebensowohl durch den Parallelismus der Curven entsprechender Bromüre und Jodüre, als auch durch deren gleichmäßige Aufeinanderfolge auszeichnet. Ob auch die Curven Zn Cl und Cd Cl eine den entsprechenden Bromüren und Jodüren ähnliche Rich-

tung nehmen werden, darüber können die vorliegenden Versuche noch nicht entscheiden. Dafs indess ebenso wohl die Curve Zn Cl links von der Curve Zn Br verläuft, als auch die Curve Cd Cl links von der Curve Cd Br, ist den vorliegenden Erfahrungen zufolge wohl ebenso wahrscheinlich, als auch der andere Schluss, dafs die Curven Zn Cl und Cd Cl auch unter sich wieder dieselbe Aufeinanderfolge zeigen werden, welche bei den Curven Zn J und Cd J ebensowohl als auch bei den Curven Zn Br und Cd Br beobachtet wird. Von den neun Modificationen des Schemas

<u>Mg Cl</u>	<u>Mg Br</u>	<u>Mg J</u>
<u>Zn Cl</u>	<u>Zn Br</u>	<u>Zn J</u>
<u>Cd Cl</u>	<u>Cd Br</u>	<u>Cd J</u>

sind es also nicht weniger als sechs, deren Curven der grössten Modification zwei wesentlich gleiche, an der Gränze des Beobachtungsintervalls sich schneidende, aus je drei Curven bestehende Systeme bilden, wohingegen das dritte System (Mg Cl, Mg Br, Mg J), durch einen weiten Zwischenraum von jenen beiden getrennt, bisher noch nicht aufgefunden wurde. Von den neun Modificationen des dem vorstehenden so ähnlichen Schemas

<u>Na Cl</u>	<u>Na Br</u>	<u>Na J</u>
<u>Zn Cl</u>	<u>Zn Br</u>	<u>Zn J</u>
<u>Sr Cl</u>	<u>Sr Br</u>	<u>Sr J</u>

ist es merkwürdiger Weise keine einzige, deren Curve der grössten Modification in das Beobachtungsintervall hineinfällt.

Etwas zahlreicher als die Curven der grössten Modification sind die Curven des arithmetischen Mittels und hat von diesen ein jedes der drei vorstehenden Schemata die eine oder andere aufzuweisen. Ein Umstand, welcher hier

sogleich auffällt und lediglich durch die Beschränktheit des Beobachtungsintervalls bedingt wird, ist der, daß nur in den wenigsten Fällen ein und dieselbe Modification neben ihrer Curve des Maximums auch die des arithmetischen Mittels beobachten läßt. Die beiden in dieser Hinsicht noch ganz allein stehenden Fälle (Zn Br und Zn J) verdienen daher um so größere Beachtung, da gerade ein Vergleich der Curven der größten Modification mit den entsprechenden des arithmetischen Mittels die deutlichste Vorstellung von den Aenderungen giebt, welche der wellenförmige Verlauf der Modification durch Aenderungen der Concentration erleidet. Die beiden Curven Zn J sind es namentlich, deren so auffallender Parallelismus darauf hindeutet, daß das Temperaturintervall zwischen dem Punkte der größten Modification und dem des arithmetischen Mittels nur wenig verschieden seyn kann, selbst wenn auch die Curven der Modification sehr verschiedenen Concentrationsgraden entsprechen. Daß auch die beiden Curven Zn Br, über die bisherigen Beobachtungsgränzen hinaus verfolgt, denselben annähernden Parallelismus zeigen werden, daß überhaupt die sechs Curven des arithmetischen Mittels Zn Cl, Zn Br, Zn J, Cd Cl, Cd Br, Cd J nur eine Wiederholung der wesentlichen Erscheinungen liefern werden, welche bereits so eben die entsprechenden sechs Curven der größten Modification beobachten ließen, diese Ansicht möchte wohl gar nicht unwahrscheinlich seyn, wenigstens widerspricht ihr keine der in Fig. 6 Taf. I zusammengestellten Thatsachen. Der vorstehend erörterte Fall ist der einzige bisher beobachtete, wo die entsprechenden Curvensysteme der größten Modification und des arithmetischen Mittels so sehr sich nähern, daß nur ein Zwischenraum von wenigen Graden die nächstliegenden Curven trennt.

Die zweite Gruppe zusammengehöriger Curven bilden die Curven des arithmetischen Mittels Zn Cl, Zn Br, Zn J. Diese drei Curven wiederholen ziemlich getreu alles was auch bei den entsprechenden Curven Zn Cl, Zn Br, Zn J beobachtet wird. In beiden Fällen laufen nämlich die bei-

den Curven Cl und Br ziemlich parallel nebeneinander, folgen einander in gleicher Weise und werden beide von der dritten Curve J geschnitten. Die drei Curven der größten Modification Zn Cl, Zn Br, Zn J fallen indess nicht mehr in das Beobachtungsintervall hinein, da sie, worauf auch schon die Curven der Fig. 6 Taf. I hindeuten, links von den Curven der größten Modification Zn Cl, Zn Br, Zn J verlaufen werden, so daß also auch diese beiden Systeme der Curven der größten Modification in derselben Weise aufeinander folgen, wie die entsprechenden Systeme der Curven des arithmetischen Mittels.

Von den Curven des arithmetischen Mittels, welche der dritten Gruppe angehören, fallen nur zwei (Mg Br und Li Br) in das Beobachtungsintervall hinein. Beider Verlauf ist auffallend ähnlich und überdies wenig verschieden von dem Verlaufe der dieser Gruppe gleichfalls angehörenden Curve der größten Modification Zn Br. Es möchte daher die Annahme, daß die einzelnen Curven der größten Modification ziemlich parallel neben den entsprechenden des arithmetischen Mittels verlaufen, auch wohl für die Glieder dieser Gruppe nicht so ganz ungegründet seyn.

Die Curven gleicher Modification können füglich in zwei Hauptklassen vertheilt werden, je nachdem nämlich ein und dieselbe Modification sich auf zwei verschiedene Massen (I) oder zwei verschiedene Modificationen sich auf ein und dieselbe Masse (II) vertheilen. Eine jede dieser beiden Hauptklassen kann wieder in zwei Unterabtheilungen zerfallen. Die Curven der ersten Klasse können nämlich entweder der Art seyn, daß bei der nächst höhern Temperatur die Modification dort am größten erscheint, wo die Masse, auf welche sie sich vertheilt, am kleinsten ist (I, a), oder auch der Art, daß bei der nächst höhern Temperatur die Modification dort am größten erscheint, wo die Masse, auf welche sie sich vertheilt, am größten ist (I, b). Die Curven der zweiten Klasse können ferner entweder der Art seyn, daß bei der nächst höhern Temperatur die Mo-

dification dort am grössten erscheint, wo die auf gleiche Massen sich vertheilende Modification am grössten ist (II, a), oder auch der Art, daß bei der nächst höhern Temperatur die Modification dort am grössten erscheint, wo die auf gleiche Massen sich vertheilende Modification am kleinsten ist (II, b)<sup>1)</sup>. Die zwölf innerhalb des Beobachtungsintervalls verlaufenden Curven vertheilen sich auf besagte vier Gruppen wie folgt:

I, a. (Cd K) Br.

I, b. Zn (Cl J); Zn (Cl J); Zn (Br J); Cd (Cl J).

II, a. (Zn Sr) Cl; (Zn Sr) Br; (Zn Sr) J.

II, b. (Zn Mg) Br; (Cd Mg) Cl; (Cd Mg) Br; (Cd Mg) J.

Von den vorstehenden in Fig. 10 Taf. I zusammengestellten Curven verlaufen einzelne, welche nicht bloß ein und derselben Gruppe angehören, sondern überdies auch mit einander vergleichbar sind, ganz nahe beisammen und verfolgen auch nahezu dieselbe Richtung. In dieser Hinsicht sind besonders zwei Curvensysteme hervorzuheben, deren eines die drei Curven der Gruppe II, a und deren anderes die drei letzten Curven der Gruppe II, b bilden. In beiden Systemen folgen die einzelnen Curven Cl, Br und J in derselben Weise aufeinander und kann selbst noch ein drittes Curvensystem, dem nämlich die erste Curve der Gruppe II, b angehört, erwähnt werden, in welchem auch wieder die Curve Br rechts von den beiden entsprechenden Curven Cl und J verläuft, welche letztere beiden Curven indess schon ausserhalb der Beobachtungsgränzen liegen. Die letztgenannte Curve Br sowie auch die drei Curven Cl, Br und J der Gruppe II, a finden sich merkwürdiger Weise

- 1) Da es sich hier noch nicht um die Art und Weise handelt, wie die verschiedenen Modificationen sich auf die verschiedenen Massen vertheilen (Bd. 106, S. 604), sondern bloß um eine Zusammenstellung entsprechender Kreuzungspunkte, so ist einstweilen der grössern Einfachheit wegen als allgemein angenommen, daß die Grösse der Modification dem Gewichte der beiden sich vereinigenden Atome entspricht, obgleich dies nicht immer beobachtet wird (a. a. O.) und um ferner auch wieder schon aus der Bezeichnung der einzelnen Curven zu ersehen, welcher Klasse sie angehören, so nimmt auch hier wieder dasjenige Salzatom die erste Stelle ein, dessen Curve bei der nächsthöheren Temperatur der Abscissenaxe zunächst liegt.



wieder unter den Curven gleichen Volums und sind, was bei einem Vergleiche der beiden Figuren sogleich auffallen muß, beide Figuren hinsichtlich der Lage, des Verlaufs und der Aufeinanderfolge dieser vier Curven nicht wesentlich verschieden. Eine weitere nicht weniger bemerkenswerthe Erscheinung bietet selbst die Reihenfolge der beiden in Klammern befindlichen Atome, wodurch die vier Curven bezeichnet sind. Diese Reihenfolge ist dem Vorangehenden zufolge charakteristisch für die einzelnen Curven und mag daher hier kurz hervorgehoben werden, daß sie bei den vier Curven gleicher Modification stets die entgegengesetzte ist von der, welche bei den entsprechenden vier Curven gleichen Volums beobachtet wird. Von den übrigen acht Curven, gleicher Modification findet sich dagegen keine einzige unter denen gleichen Volums. Da indess diese acht Curven innerhalb der Beobachtungsgränzen in einer Weise verlaufen, daß sie sich weniger unter sich, als vielmehr von den genannten vier Curven unterscheiden, so ist es wohl nicht unwahrscheinlich, daß auch letztere vier Curven in ihrem weitem Verlauf eine den übrigen acht ähnliche Richtung annehmen und, anfänglich noch ganz nahe bei den entsprechenden gleichen Volums verlaufend, gerade hier sich am weitesten von jenen entfernen.

Im Vorangehenden handelte es sich bloß um die relative Lage der Curven des größten Volums und der größten Modification, sowie der Curven gleichen Volums und gleicher Modification. Wie groß nun die relativen Volumina und Modificationen der verschiedenen Salzlösungen bei diesen merkwürdigen Punkten sind, mag hiernächst noch kurz behandelt werden.

Die nächstfolgende Tabelle enthält zu diesem Zwecke eine Zusammenstellung der Werthe, welche die relativen Volumina dort erreichen, wo die Maxima liegen. Die Werthe der Volumina wurden mittelst graphischer Interpolation erhalten und entsprechen den nebenstehenden, in der ersten verticalen Columnne der Tabelle angeführten Concentrationsgraden.

## Relative Werthe des größten Volums.

Atome	Li Cl	Na Cl	K Cl	Li Br	Na Br	K Br	Li J	Na J	K J
20	103,78	104,06	106,12	105,62	105,58	107,74	107,42	107,88	109,84
40	107,86	108,46	112,58	111,36	111,40	115,76	114,80	115,76	119,76
60	112,06	113,14		117,14	117,40	123,96	122,16	123,76	129,92
80				122,92	123,56		129,44	131,74	140,00
100				128,76			136,70	139,70	

Atome	Mg Cl	Zn Cl	Cd Cl	Mg Br	Zn Br	Cd Br	Mg J	Zn J	Cd J
20	102,00			103,70			105,50		
40	104,46			107,74			111,32		
60	107,14			112,10			117,24		
80	110,14			116,56			123,22		
100	113,22			121,20			129,24		

Atome	Ca Cl	Sr Cl	Ba Cl	Ca Br	Sr Br	Ba Br	Ca J	Sr J	Ba J
20	102,48	102,64	103,22	103,94	104,22	105,36	105,72	106,28	107,00
40	105,46	105,80	106,90	108,26	108,84	111,04	111,72	112,74	114,16
60	108,72	109,22		112,82	113,64	117,00	117,84	119,30	121,36
80	112,16			117,56			124,10	126,08	128,86
100	115,86			122,48			130,46	133,12	

Wenn die Zahlen der vorstehenden Tabelle in der Weise graphisch dargestellt werden, daß die Anzahl der Salzatomie durch Abscissen und die diesen entsprechenden Werthe des größten Volums durch Ordinaten ausgedrückt sind, so wird eine Figur erhalten, deren einzelne Curven hinsichtlich ihres Verlaufs und ihrer Aufeinanderfolge viele Regelmäßigkeiten darbieten. Sämmtliche Curven unterscheiden sich zunächst nur äußerst wenig von der geraden Linie. Wesentliche Kreuzungspunkte sind ferner zwischen den Concentrationsgraden von 0 und 100 Salzatomien nicht beobachtet. Es folgt daher, wie es auch schon weiter oben geschehen, anstatt der Figur selbst, nur eine Uebersichtstabelle, welche darstellt, wie die relativen Werthe des größten Volums bei irgend einem constanten Concentrationsgrade von dem kleinsten bis zum größten aufeinanderfolgen.



	K Br	K J	
		Na J	Ba J
		Li J	Sr J
K Cl			Ca J
	Na Br		
	Li Br	Mg J	
		Ba Br	
Na Cl		Sr Br	
		Ca Br	
Li Cl	Mg Br		
	Ba Cl		
	Sr Cl		
	Ca Cl		
Mg Cl			

Der vorstehenden Zusammenstellung zufolge nehmen also die relativen Werthe des grössten Volums in jeder der beiden Triaden Li Na K und Ca Sr Ba zu mit zunehmendem Gewichte ihrer einzelnen Atome, mögen diese nun mit Cl, mit Br oder J verbunden seyn und ist auch dasselbe für die Mitteltriade Mg Zn Cd, den vorliegenden Zahlen zufolge, sehr wahrscheinlich. Andererseits wird auch wieder bei der Triade Cl Br J dieselbe regelmässige Zunahme beobachtet, so dass also das grösste Volum, welches die Lösung eines Chlortürs erreicht, stets kleiner ist als das des entsprechenden Bromtürs und dieses wieder kleiner als das des entsprechenden Jodtürs. Ein jedes Salzatom der Seitentriade Li Na K liegt ferner über dem homologen Salzatom der anderen Seitentriade Ca Sr Ba und zwar so, dass die Curvensysteme beider Seitentriaden getrennt neben einander verlaufen. Nicht ganz so einfach verhält sich dagegen die Mitteltriade Mg Zn Cd zu den beiden Seitentriaden, denn wenn auch die Salzatom Mg Cl, Mg Br und Mg J stets unter den entsprechenden Salzatom Ca Cl, Ca Br und Ca J liegen, so ist es doch schon aus den vorliegenden Zahlen ersichtlich, dass die beiden andern Atome der Mitteltriade (Zn und Cd), mit Cl, Br und J verbunden, Salzlösungen liefern, deren grösstes

Volum das für die Lösungen der entsprechenden Salzatome der Seitentriade Ca Sr Ba beobachtete übertreffen wird.

Wenn für irgend einen Concentrationsgrad die Modification des mittlern größten Volums aus den vorstehenden Zahlen berechnet wird, so wird stets ein Werth erhalten, welcher einem Punkte der für denselben Concentrationsgrad construirten Curve der Modification des mittlern Volums entspricht. Da die Bestimmungsstücke dieser Curven bereits früher angegeben sind, so mag hier, anstatt die für die Modification des mittleren größten Volums berechneten Werthe selbst anzuführen, auf jene verwiesen und nur noch bemerkt werden, daß die Mittelpunkte jener Curven, welche also die Modification des mittleren Volums für eine Temperatur von etwa 50° C. angeben, auch annähernd den Werthen des mittleren größten Volums entsprechen. Es erleidet sonach nicht bloß der mittlere Werth des größten Volums eine Modification, sondern auch, wie dies schon weiter oben hervorgehoben wurde, die mittlere Temperatur, bei welcher dasselbe beobachtet wird und wäre die nächste Aufgabe, den Verlauf dieser beiden Modificationen mit einander zu vergleichen. Da indess behufs dieses Vergleiches die Temperaturen der größten Volumina wohl nicht hinreichend genau bestimmt sind, so mag derselbe vorerst noch unberücksichtigt bleiben.

Um nun zu den Curven der größten Modification überzugehen, so sind die Werthe, welche die Modification hier erreicht, in der nächstfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Relative Werthe der größten Modification.

Atome	<u>Zn Br</u>	<u>Zn Br</u>	<u>Cd Br</u>	<u>Zn J</u>	<u>Cd J</u>
20	+ 0,0071	+ 0,0128	+ 0,0147	+ 0,0089	+ 0,0116
40	102		274	96	217
60	136				
80	172				
100	195				

Die mit einander vergleichbaren Werthe der vier letzten Columnen verhalten sich sonach äußerst regelmäÙig und werden, den Curven der Fig. 6 Taf. I zufolge, die Werthe

der beiden Chlorüre Zn Cl und Cd Cl zweifelsohne zwischen denen der entsprechenden Bromüre und Jodüre liegen, so dafs also die relativen Werthe der drei grössten Modificationen (Cl, Br, J) in beiden Fällen (Zn, Cd) in gleicher Weise aufeinander folgen. Wie schon aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich ist, liegen die beiden Curvensysteme der Modification, deren eines die drei Curven Zn Cl, Zn Br, Zn J und deren anderes die drei Curven Cd Cl, Cd Br, Cd J bilden, bei dem Concentrationsgrade von 20 Salzatomen theilweise aufeinander; bei gesteigerter Concentration entfernen sich indess beide mehr und mehr von einander, so dafs sie, wie aus Fig. 6 Taf. I ersichtlich ist, schon bei dem Concentrationsgrade von 40 Salzatomen getrennt nebeneinander verlaufen<sup>1)</sup>, woselbst also die Werthe der sechs grössten Modificationen, vom kleinern zum grössern fortschreitend, die einfache Reihenfolge Zn J, Zn Cl, Zn Br, Cd J, Cd Cl, Cd Br bilden werden. Aus dieser Reihenfolge ist schon ersichtlich, dafs in jedem der beiden Fälle Zn und Cd der Werth Br gröfser seyn wird als der Werth  $\frac{\text{Cl} + \text{J}}{2}$ , dafs also gewissermassen eine mittlere Modification selbst wieder modificirt ist.

Die nächstfolgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Werthe, welche die Curven gleichen Volums bei den Concentrationsgraden von 20, 40 u. s. w. Salzatomen erreichen.

- 1) Die relative Lage, welche gerade diese beiden Curvensysteme bei den Concentrationsgraden von 20 und 40 Salzatomen zu einander einnehmen, wiederholt ganz getreu eine Erscheinung, welche in noch weiterm Umfange bereits früher (Bd. 103, Taf. III, Fig. 2 und 3) einzelne Löslichkeitscurven darboten, eine Erscheinung, welche in theoretischer Hinsicht von ganz besonderem Interesse ist, da ihr zufolge zusammengehörige Curvensysteme nicht, wie bisher, als nebeneinanderliegende Abschnitte eines oft complicirten Systems, sondern vielmehr nur als Modificationen des ursprünglichen Systems zu betrachten sind, wie dies so deutlich aus den vorgenannten beiden Figuren hervorgeht.

## Relative Werthe gleichen Volums.

Atome	(LiNa) Cl	(Li Na) Br	(LiNa) J
20	103,72	105,56	107,06
40		111,34 <sup>578</sup>	
60		117,14 <sup>580</sup>	
80		122,80 <sup>566</sup>	
Atome	(Sr Zn) Cl	(Sr Zn) Br	(Sr Zn) J
20	102,62	104,06	106,26
40		108,86 <sup>480</sup>	
60		113,20 <sup>434</sup>	
Atome	(Mg Zn) Br	(Mg Ca) J	(Ba Cd) Br
20	103,68	104,92	105,18
40	107,22	110,42 <sup>550</sup>	110,68
60		116,20 <sup>578</sup>	

Die Werthe gleicher Modification sind in der nächstfolgenden Tabelle zusammengestellt.

## Relative Werthe gleicher Modification.

Atome	(Zn Sr) Cl	(Zn Sr) Br	(Zn Sr) J
20	+ 0,0022	+ 0,0041	+ 0,0006
40		74	16
Atome	(Cd Mg) Cl	(Cd Mg) Br	(Cd Mg) J
20	+ 0,0115	+ 0,0113	+ 0,0103
40	214	204	182
Atome	Zn (Cl J)	Zn (Cl J)	Cd (Cl J)
20	+ 0,0039	+ 0,0086	+ 0,0109
40	14	96	198
60		54	
Atome	Zn (Br J)	(Zn Mg) Br	(Cd K) Br
20	+ 0,0068	+ 0,0106	+ 0,0020
40			33

Wie aus den Differenzen ersichtlich ist, nehmen bei gleichmäfsig gesteigerter Concentration auch die relativen Werthe gleichen Volums ziemlich gleichmäfsig zu und würde also auch dieses Verhältnifs, graphisch dargestellt, Curven liefern, welche mit denen gleichen Volums (Fig. 8 Taf. I) und denen des grössten Volums (Fig. 7) den beinahe geradlinigen Verlauf gemeinschaftlich haben.

Unter den relativen Werthen gleicher Modification findet

sich bisher nur ein einziger Fall, wo mehr als zwei aufeinanderfolgende Concentrationsgrade beobachtet sind. Graphisch dargestellt würde dieser eine Curve liefern, welche sich wesentlich von der geraden Linie unterscheidet, dagegen andererseits wieder mit der entsprechenden Curve gleicher Modification (Fig. 10 Taf. I) viele Aehnlichkeit hat.

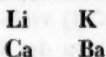
Wenn sonach die Zahlen der beiden vorstehenden Tabellen, in derselben Weise graphisch dargestellt wie die Curven gleichen Volums und gleicher Modification der Fig. 8 und 10, Curven liefern, welche sich hinsichtlich ihrer Krümmung nur wenig von den entsprechenden dieser beiden Figuren unterscheiden, so ist dagegen die Aufeinanderfolge entsprechender Curven in vielen Fällen eine ganz verschiedene, wie sich dieß aus den Zahlen der vorstehenden Tabellen ergibt. Es werden daher auch die Modificationen, welche aus diesen Zahlen sich berechnen, von den Modificationen der Temperaturen wesentlich verschieden seyn.

Von den drei mit einander zu vergleichenden Intensitäten, deren eine die der Temperatur, deren andere die des Concentrationsgrades und deren dritte entweder die des Volums oder die der Modification ist, wurden bisher immer nur zwei und zwei mit einander verglichen. Werden nun diese drei Intensitäten durch ein räumliches Coordinatensystem, dessen drei Coordinatenachsen senkrecht zu einander sind, dargestellt, so werden die Wellenflächen des Volums und der Modification erhalten. Eine Darstellung dieser Wellenflächen wird jedenfalls die bisherigen Erscheinungen in einfacher und übersichtlicher Weise dem Auge vorführen und zugleich auch einen bestimmten Anhaltspunkt für weitere Untersuchungen geben.

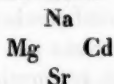
Die vorliegenden und frühern Untersuchungen, deren Gegenstand einzelne physikalische Eigenschaften der neun Atome

Li	Na	K
Mg	Zn	Cd
Ca	Sr	Ba

in ihrem isolirten Zustande oder in ihren Verbindungen mit constanten Massen bildeten, können sonach wohl zu der Annahme berechtigen, dafs diese neun Atome unter geeigneten Umständen sich spalten und dafs durch Umlagerung der einzelnen Theile ebensowohl aus den vier Atomen



die vier zwischenliegenden Atome



und aus diesen wieder das Mittelatom



entstehen können als auch umgekehrt, dafs ferner bei diesen Zersetzungen und Wiedervereinigungen, wie alle übrigen Eigenschaften, so auch das relative Gewicht der Atome Modificationen erleidet <sup>1)</sup> und dafs endlich gerade die Modificationen der verschiedenen physikalischen Eigenschaften nicht blofs einzelne der Umstände näher bezeichnen, welche jene Zersetzungen und Wiedervereinigungen befördern, sondern zugleich auch ein Mittel liefern, um aus einer noch ungeordneten Masse bereits entdeckter Atome diejenigen herauszufinden, welche die bisher behandelte Gruppe auch nach der dritten Richtung des Raumes hin erweitern und einen allmählichen Uebergang zu den andern chemisch so sehr verschiedenen Atomgruppen bilden.

### A n h a n g.

Es folgen hiernächst noch die Resultate einiger Analysen, welche zu dem Zwecke unternommen wurden, um die

1) Die frühere (Bd. 100, S. 269) aufsergewöhnlich grofse Modification des mittlern Atomgewichts  $\text{Cr} = +0,139$  fällt fort, wenn die drei Atome O, S und Cr als homologe Atome betrachtet werden. Die Modification des mittlern Atomgewichts S ist alsdann nur  $+0,078$ . Wie diese Modificationen zu deuten sind, wurde schon früher (Bd. 100, S. 416) besprochen.



an den vorstehenden Zahlen noch anzubringenden Correctionen kennen zu lernen.

In den Lösungen von Jodlithium wurden neben 100 Atomen Jod einmal 103,0 und das andere Mal 102,3 Atome Lithium gefunden, im Mittel also neben 100 Atomen Jod 102,6 Atome Lithium <sup>1)</sup>. Der Gehalt der Lösungen an Lithium wurde berechnet aus dem Gewichte des geglühten schwefelsauren Lithons, in welch letzteres Salz auch das Jodlithium leicht umgewandelt werden kann, ohne dafs dabei die geringste Spur verloren geht.

Das Jodcadmium wurde mehrmals umkrystallisirt; es wurde als neutrales Salz angenommen und der Gehalt an Cadmium nicht weiter bestimmt.

In den Lösungen von Jodzink versuchte ich den Gehalt an Zink in derselben Weise zu bestimmen, wie früher in den Lösungen von Bromzink, allein die Versuche lieferten kein bestimmtes Resultat, und wird es daher wohl nöthig seyn, das hier wohl störend auftretende Jod vorher aus den Lösungen zu entfernen <sup>2)</sup>.

In den Lösungen von Jodmagnesium, deren Gehalt an Magnesium als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt wurde, fanden sich neben 100 Atomen Jod einmal 103,8 Atome Magnesium und 1,6 Atome Baryum, das andere Mal

1) Atomgewicht von  $\text{Li} = 6,5$  und von  $\text{Jod} = 127,1$ , die übrigen wie im Jahresbericht für 1857 angenommen.

2) Die Jodwasserstoffsäure ist nicht mehr stark genug, um das Zink vollständig in Lösung zu erhalten, wenn ein Strom von Schwefelwasserstoff durch dieselbe geleitet wird. Es wurde daher, nachdem durch Schwefelwasserstoff alles Jod in Jodwasserstoffsäure umgewandelt und die dabei gebildete Schwefelsäure entfernt war, die Lösung noch einige Zeit hindurch mit überschüssigem kohlensauren Zinkoxyd gekocht, worauf sie, bis zu dem Concentrationsgrade von 18,8 Atomen verdünnt, in einem verschlossenen Gefäfs erkaltete. In dieser Weise dargestellt enthalten auch die Lösungen von Jodzink einen kleinen Ueberschufs an Zink, der indess, wie bei den Bromüren, so auch wahrscheinlich bei Jodzink kleiner seyn wird als bei Jodmagnesium und die als Ausgangspunkt dienende Lösung von 18,8 Atomen kann bei Abschluß von Luft und Licht hinreichend lange unverändert aufbewahrt werden.

103,6 Atome Magnesium und 1,6 Atome Baryum, im Mittel also 103,7 Atome Magnesium und 1,6 Atome Baryum<sup>1)</sup>).

Auch die früher untersuchten Lösungen von Brommagnesium enthalten eine geringe Menge Baryum, so daß in Folge dessen das früher angeführte Mittel von 100 Atomen Brom neben 106,5 Atomen Magnesium auf das Mittel von 100 Atomen Brom neben 105,8 Atomen Magnesium und 0,2 Atome Baryum zu reduciren ist<sup>2)</sup>).

Bei den früheren Lösungen von Chlormagnesium war, wie bei allen andern Salzlösungen, der Gehalt an Baryum ganz verschwindend klein.

In den Lösungen von Jodbaryum wurde zweimal genau dasselbe Verhältniß gefunden, nämlich neben 100 Atomen Jod 100,8 Atome Baryum. Die Baryterde wurde bestimmt wie früher (Bd. 99, S. 445).

In den Lösungen von Jodstrontium wurden neben 100 Atomen Jod einmal 100,3 Atome Strontium und das andere Mal 101,8 Atome Strontium gefunden, im Mittel also neben 100 Atomen Jod 101,0 Atome Strontium. Die Strontianerde wurde bestimmt wie die Baryterde.

Die Lösungen von Jodcalcium enthalten neben 100 Atomen Jod 103,5 Atome Calcium. Diese Zahl wird als Mittel erhalten, wenn die frühern Analysen (Bd. 103, S. 67) mit den vorliegenden verglichen werden.

Die überzähligen positiven Atome sind nun, mit O oder O, CO<sup>2</sup> verbunden, entweder als Oxyde oder als kohlen-saure Salze in den neutralen Salzlösungen aufgelöst und wurde deren Gewicht bei der Berechnung der Volumina als Wasser angenommen. Bei den Correctionen handelt es sich also nur um die Differenz. Bei der ersten Annahme, daß die überzähligen Atome als Oxyde gelöst sind, können die Correctionen leicht berechnet werden, sobald die Volumina der beiden Säuren HBr und HJ bekannt sind. Die Correctionen, welche sich bei Zugrundlegung

1) Aus 100 Gewichtstheilen 2 MgO, PO<sub>5</sub> wurden im Mittel aus zwei Versuchen 3,19 Gewichtstheile BaO, SO<sub>3</sub> erhalten.

2) 105,8 als Mittel von 105,5 und 106,2.

dieser Annahme berechnen, sind, wie schon früher (Bd. 108, S. 140) für die Lösungen von Chlormagnesium gezeigt wurde, nur untergeordneter Natur und ändern keines der vorerwähnten Hauptresultate. Bei der zweiten Annahme, daß die überzähligen Atome als kohlensaure Salze gelöst sind, können die ohnediefs schon unbedeutenden Correctionen von den erstern wohl kaum verschieden seyn und wird es daher wohl hinreichen, bei den später noch mitzutheilenden Correctionen auch wieder die erstere einfachere Annahme zu Grunde zu legen.

### III. *Ueber die inneren Vorgänge, welche die Magnetisirung bedingen; von W. Beetz.*

Die Molecularveränderungen, welche eintreten müssen, wenn ein Eisen- oder Stahlstab aus dem unmagnetischen Zustande in den magnetischen übergehen soll, können, wie W. Weber <sup>1)</sup> gezeigt hat, in vier verschiedenen Gestalten gedacht werden, welche sich aber wesentlich auf drei reduciren. Man kann nämlich annehmen:

- 1) die Existenz zweier magnetischer Fluida, welche *unabhängig von ihrem ponderablen Träger beweglich sind*. (Coulomb und Poisson).
- 2) Die Existenz zweier magnetischer Fluida, welche *nur mit den Molecülen ihres ponderablen Trägers beweglich sind*, oder die Existenz beharrlicher, von den zwei elektrischen Fluidis gebildeter Molecularströme, welche *mit den Molecülen drehbar sind* (Ampère).
- 3) Die Existenz zweier beweglicher elektrischer Fluida, welche ohne Widerstand in bestimmten Bahnen *um die ruhenden Molecüle* in Bewegung gesetzt werden können.

1) Elektrodynamische Maafbestimmungen, insbesondere über Diamagnetismus. Abh. d. K. sächs. Ges. d. Wissensch. phys. math. Cl. I. 1852.\* S. 541.

Von diesen drei Annahmen mußte Weber die letzte als die richtige betrachten, um die Fundamentalerscheinung bei der Entstehung des Diamagnetismus mit der bei der Entstehung des Magnetismus in Einklang zu bringen; er bemerkt aber im Laufe der weiteren Betrachtung <sup>1)</sup>, daß in Bezug auf den Magnetismus die Erfahrung zu Gunsten drehbarer Moleküle entscheide. Nach dieser Annahme muß nämlich der Stärke des Magnetismus dann eine Gränze gesetzt seyn, wenn die Axen aller Molecularmagnete durch Drehung eine parallele Lage angenommen haben, während eine solche Gränze mit der Annahme eines unerschöpflichen Vorrathes an scheidbarem neutralen magnetischen (oder elektrischen) Fluidum nicht vereinbar ist; ja selbst wenn man die Menge dieses Fluidums nicht als unerschöpflich annähme, so müßte nach der letztern Hypothese das Verhältniß zwischen der Stärke des Magnetismus  $m$  und der magnetisirenden Kraft  $p$  so lange ein constantes bleiben, bis der gesammte, in den Molekülen enthaltene, neutrale Magnetismus geschieden ist, während nach der ersteren Hypothese jenes Verhältniß stets veränderlich seyn, und nach einem und demselben Gesetze stets abnehmen müßte.

Lenz und Jacobi <sup>2)</sup> haben durch ihre Versuche das Verhältniß  $\frac{m}{p}$  constant gefunden, Joule <sup>3)</sup> bestätigte diese Constanz, J. Müller <sup>4)</sup> dagegen fand das Verhältniß nach einem bestimmten Gesetze veränderlich. Buff und Zamminer <sup>5)</sup> zogen zwar dieß letztere Resultat in Zweifel, allein W. Weber <sup>6)</sup>, der es im Allgemeinen bestätigt fand, sprach die Ansicht aus, daß sich die Differenzen zwischen diesen widersprechenden Ergebnissen ausgleichen dürften, wenn die Versuche unter ganz gleichen Umständen ausge-

1) Ebend. S. 556. Anm.

2) Diese Ann. XLVII, 225\*; *Bull. de l'Ac. d. St. Pé. IV*, 337.

3) *Phil. Mag.* (4) III, 32.\*

4) Diese Ann. LXXIX. 337\*; LXXXII, 181\*; Müller, Fortschritte der Physik, S. 502.

5) Lieb. u. Wöhl. Ann. d. Pharm. LXXV, 83.\*

) A. a. O. S. 566.

führt würden. Nimmt man zu diesem Resultate noch hinzu, daß Koosen <sup>1)</sup> und von Feilitzsch <sup>2)</sup> auf ganz abweichenden Wegen ebenfalls zu dem Schlusse gelangten, daß das Verhältniß  $\frac{m}{p}$  kein constantes sey, sondern sich einem Gränzwerthe nähere, so ist die alte Ansicht von der Scheidung der Magnetismen, welche in unerschöpflicher Menge vorhanden sind, als völlig ausgeschlossen zu betrachten, ebenso die von der Scheidung der beiden beweglichen elektrischen Fluida, welche in unerschöpflicher Menge um die Molecüle bewegt werden können.

Es bleibt noch die Wahl zwischen zweien Hypothesen: nämlich

- 1) es findet eine Scheidung der beiden Magnetismen oder der beiden Elektricitäten statt, welche in bestimmter endlicher Menge vorhanden sind,
- 2) es findet eine Bewegung der materiellen Molecüle statt, sey es, daß dieselben wegen der ein für alle Mal in ihnen vorhandenen Scheidung der beiden Magnetismen, oder wegen der sie stets umkreisenden Molecularströme als Molecularmagnete zu betrachten sind.

Wie oben bemerkt, machen die Erfahrungen über das Gesetz, nach welchem sich der Werth  $\frac{m}{p}$  einer Gränze nähert, es wahrscheinlich, daß die letztere dieser beiden Hypothesen die richtige sey; noch bestimmter sprechen für eine Mitwirkung der materiellen Molecüle des Eisens bei der Magnetisirung die innigen Beziehungen, welche Wiedemann <sup>3)</sup> zwischen den Erscheinungen der Magnetisirung und der Torsion der Stahlstäbe aufgefunden hat, für die es schwer seyn dürfte, auf einem anderen Wege einen Anhalt zu gewinnen, als auf dem, von dem genannten Physiker eingeschlagenen: durch Annahme beweglicher Molecüle.

1) Diese Ann. LXXXV, 159.\*

2) Diese Ann. LXXX, 321.\*

3) Diese Ann. CVI, 161.\*

Die im Nachfolgenden mitgetheilten Versuche sollen neue, und, wie ich hoffe, entscheidende Beweisstücke für die Richtigkeit dieser Annahme liefern.

Ich versuchte zuerst, einen Magnet herzustellen, welcher von vorn herein vollkommen gesättigt wäre, d. h. der so starken permanenten Magnetismus besäße, daß ihm durch keinen magnetisirenden Strom ein stärkerer temporärer Magnetismus beigebracht werden könnte. Wenn man von der Annahme drehbarer Molecularmagnete ausgeht, so muß man in der That einen solchen Zustand erreichen, wenn man dahin wirkt, daß nicht erst auf den fertigen Eisenstab eine, die Molecüle richtende, Kraft einwirkt, sondern daß die Molecüle, unter der Einwirkung einer solchen Kraft sich mit parallelen Axen nebeneinander anordnend, sogleich einen fertigen Magnetstab bilden. Um dies zu erreichen, bediente ich mich der Methode, welche Böttger <sup>1)</sup> vorgeschrieben hat, um auf elektrolytischem Wege cohärente Eisenniederschläge zu erhalten, aber mit der Veränderung, daß ich diese Niederschläge zwischen den Polen eines starken Magnets entstehen liefs. Ein cylindrisches Glasgefäß, das durch eine poröse Scheidewand in zwei Zellen getheilt war, enthielt in beiden die Eisenlösung (schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenchlorür mit Salmiak); in die eine Zelle tauchte lothrecht eine Stahlplatte als positive Polplatte; in die andere, jener parallel, ein rechteckiger Blechstreifen von beliebigem Metall als negative Polplatte. Die langen Seiten dieses Streifens lagen horizontal, die kurzen berührten die Wände des Glasgefäßes. Ein starker Magnet (bald ein Magnet von 7 Lamellen und 50 Pfd. Tragkraft, bald ein Logemann'scher Magnet von 25 Pfd. Tragkraft) war horizontal so auf den Tisch gestellt, daß das Glasgefäß zum Theil zwischen seine Schenkel trat, und die inneren Polränder gerade an den Stellen die äußeren Gefäßwände berührten, an welchen die negative Platte ge-

1) Polyt. Notizbl. I, No. 4. S. 49; Diese Ann. LXVII, 117\*; Dingl. pol. Journ. XCIX, 296.

gen die inneren Gefäßwände anlag. Als Elektromotor diente eine einfache Daniell'sche Kette.

Die auf diese Weise erhaltenen Eisenplatten waren glashart und stets polar magnetisch. Es bedurfte übrigens durchaus nicht so starker magnetischer Einflüsse, um den Eisen-niederschlag als permanenten Magnet zu erhalten, vielmehr erhielt derselbe seine Polarität durch jede beliebige, während seines Entstehens, vorhandene magnetische Einwirkung, z. B. ist jede elektrolytisch niedergeschlagene Eisenplatte magnetisch, wenn die Kathode sich in der Richtung der magnetischen Inclination befunden hatte.

Um den Magnetismus der erhaltenen Magnete zu prüfen, wurden sie aufgekantet so neben einem Spiegelmagnetometer aufgestellt, daß ihre Axe durch die Drehaxe des Spiegels ging und mit der magnetischen Ostwestrichtung zusammenfiel. Um dann sogleich den temporären Magnetismus und die Veränderungen messen zu können, welche durch magnetisirende Ströme hervorgebracht wurden, war diese Aufstellung innerhalb einer der großen Magnetisirungsspiralen gemacht, welche von einem Kleiner'schen Elektromagnet genommen waren. Da der Magnetismus einer solchen Spirale allein schon bei Anwendung schwacher magnetisirender Ströme den Spiegel so weit dreht, daß die Ablesungsscala aus dem Sehfelde des Fernrohrs verschwindet, so wurde die zweite Spirale von der entgegengesetzten Seite her dem Magnetometer genähert, und der Strom durch beide Spiralen hintereinander geleitet, so daß die durch dieselben hervorgebrachte Ablenkung nur wenige Scalentheile betrug. Hierauf wurde die Ruhelage des Magnetometerspiegels, die Stellung desselben, wenn die Spiralen in einer Richtung vom Strom durchlaufen waren, dieselbe, wenn in der andern Richtung, abgelesen, dann wurde der zu untersuchende Magnetstab in der einen Spirale aufgestellt, die durch ihn allein hervorgebrachte Ablenkung bestimmt, und endlich wurde der magnetisirende Strom in der einen oder der andern Richtung geschlossen und die durch den temporären und den permanenten Magnetismus des Stabes hervorge-

brachte Ablenkung abgelesen. Die im Folgenden angegebenen Zahlen sind immer nur für ein und denselben Magnet vergleichbar, da die Entfernung der verschiedenen Magnete stets so gewählt wurde, daß die Ablesungen an der Scala möglichst ausführbar blieben.

Wiewohl bei der oben beschriebenen Anordnung des Versuchs den Moleculen Gelegenheit gegeben war, sich sogleich in regelmäßiger Anordnung niederzuschlagen, fand ich wider mein Erwarten Anfangs bedeutende Unterschiede zwischen dem temporären und dem permanenten Magnetismus. In der That aber können, auch wenn die Ansicht von den drehbaren Molecularmagneten aufrecht erhalten wird, welche alle an Gröfse und Magnetismus einander gleich seyn mögen, diese nach Aufhören der magnetisirenden Kraft ihre parallele Lage nur unter einer Bedingung beibehalten: wenn nämlich alle in gleichen Abständen von einander gelagert sind. Ist dieß nicht der Fall, so wird sich jeder Molecularmagnet nach Aufhören des Stromes in die Resultante aller auf ihn wirkender Richtkräfte stellen; dasselbe wird schon geschehen, wenn das elektrolytisch abgeschiedene Eisen von den Polen des Magnets, zwischen denen es niedergeschlagen war, entfernt wird. Außerdem aber werden selbst zwischen den Polen des stärksten Magnets die Moleculé sich nicht alle in der verlangten Ordnung aufstellen, denn nachdem einmal die Kathode mit einer dünnen Eisenschicht bedeckt ist, schlagen sich die folgenden Moleculé unter einem doppelten magnetischen Einflusse nieder, nämlich unter dem, der in endlicher Ferne stehenden Pole des großen Magnets, und unter dem der in unendlich kleinen Abständen liegenden Nachbarmoleculé. Die letztere Wirkung ist aber der ersteren gerade entgegengesetzt, wovon man sich experimentell leicht überzeugen kann, wenn man, ohne Anwendung des großen Hufeisenmagnets, das Eisen auf einer selbst magnetischen Stahlplatte niederschlagen läßt. Der Niederschlag hat eine Polarität, welche der der Platte entgegengesetzt ist. Wenn man also den zwischen den Magnetpolen gebildeten Niederschlag immer mehr an-



wachsen läßt, so hebt eine Molecularschicht die Polarität der anderen immer wieder theilweis auf, und es ist deshalb nicht möglich, dicke Magnete von gleicher Sättigung zu erzeugen, wie dünne. Ein vollkommen gesättigter Magnet müßte erhalten werden, wenn man nur eine Reihe von magnetischen Molecülen in einer geraden Linie anordnen könnte. Um dies so viel als möglich zu thun, spannte ich einen dünnen Silberdraht straff über eine Glasplatte aus, überzog ihn mit einer Firnißschicht und kratzte diese, nachdem sie getrocknet war, auf der, vom Glase abgewandten Seite in möglichst geringer Breite wieder ab. Die Platte wurde darauf in den Zersetzungsapparat zwischen die Magnetpole gebracht, und der Draht in wenigen Minuten mit einem schwachen Eisenanfluge bedeckt. Dann wurde sie, getrocknet, innerhalb der Spirale sehr nahe am Magnetometer aufgestellt, und sowohl der Magnetismus, den die Magnetlinie mitbrachte, als derjenige bestimmt, welchen sie durch einen magnetisirenden Strom (von sechs Grove'schen Elementen) annahm. Bei zweien Versuchen dieser Art wurde gefunden:

	1.	2.
Ursprünglicher Magnetismus	3,60	3,59
Temporärer            "	3,70	3,69
Permanenter           "	3,60	3,58.

Breitere Magnetplatten von ebenso unbedeutender Dicke, wie jene linearen Magnete, d. h. dünne, zwischen den Polen auf Silberplatten niedergeschlagene, Eisenanflüge nahmen schon einen temporären Magnetismus an, der den ursprünglichen übertraf; dagegen gelang es weder durch Magnetisiren durch äußerst kräftige Ströme, noch durch Streichen mit einem Pole des starken Lamellenmagnetes dem Anfluge einen permanenten Magnetismus beizubringen, welcher den ursprünglichen merklich übertroffen hätte.

Blechstreifen von 72 Millimeter Länge, 3: von 15 Millimeter, 4: von 21 Millimeter Breite. Dauer des Niederschlages bei 3: = 10 Minuten, bei 4: = 15 Minuten.

	3.	4
Ursprünglicher Magnetismus	14,37	18,93
Temporärer            "	25,18	28,70
Permanenter           "	14,27	19,08
Nach dem Strich       "	13,42	18,12.

Dickere Magnetplatten zeigten sowohl einen größeren Unterschied zwischen ursprünglichem und temporärem Magnetismus, als auch war der, nach der Magnetisirung ihnen bleibende Magnetismus größer als der ursprüngliche.

Eisenplatte 5: Länge = 72 Millimeter, Breite 15 Millimeter, Gewicht = 8,825 Grm., spec. Gew. = 6,81, also Dicke = 1,2 Millimeter.

Eisenplatte 6: Länge = 33 Millimeter, Breite = 14 Millimeter, Gewicht = 3,246 Grm., spec. Gew. = 6,63, also Dicke = 1,06 Millimeter.

	5.	6.
Ursprünglicher Magnetismus	19,36	16,34
Temporärer            "	64,5	35,38
Permanenter           "	24,28	18,26
Nach dem Strich       "	22,37	16,90.

Bei den Versuchen 3 bis 6 wurden ebenfalls 6 Grove'sche Elemente angewandt.

Wenn man annimmt, daß der magnetisirende Strom in den Eisenmassen eine Scheidung der beiden Magnetismen bewirke, welche nach seinem Aufhören nur zum Theil vermöge der Coërcitivkraft bestehen bleibe, so ist durchaus nicht einzusehen, weshalb die verschiedenen Ausmessungen der Magnete so wesentliche Unterschiede bedingen können. Man müßte annehmen, die Coërcitivkraft dünner Magnete sey größer als die dicker, was doch mindestens sehr unwahrscheinlich ist. Mit der Annahme drehbarer Molecularmagnete schwindet die Schwierigkeit gänzlich, und es genügt die sehr einfache Annahme, daß die Moleküle nicht alle in regelmäßigen Abständen nebeneinander gelagert sind, vollkommen, um die gefundenen Unterschiede zu erklären. Aus derselben Annahme folgt außerdem, daß es nicht einmal einen Magnet geben könne, welcher absolut

mit *temporärem* Magnetismus gesättigt ist. Auch der stärkste magnetisirende Strom wird die Axen der Molecularmagnete nicht einander absolut parallel stellen können, vielmehr wird die Stellung jeder Axe immer die Resultante aus der Richtkraft des Stromes und den auf den Molecularmagnet wirkenden molecularen Richtkräften werden, so daß sich mit wachsender Stärke des magnetisirenden Stromes der temporäre Magnetismus asymptotisch einer Gränze nähert. Es genügt, die von W. Weber <sup>1)</sup> angestellten Versuche über die Gröfse des Verhältnisses  $\frac{m}{p}$  und die dazu gegebene graphische Darstellung zu betrachten, um sich von der Richtigkeit dieser Thatsache zu überzeugen.

Weitere Belege für die Richtigkeit der Annahme drehbarer Molecularmagnete liefern die Erscheinungen, welche die Umkehrung des Magnetismus in Magneten begleiten. Aus einer Versuchsreihe, in welcher ein harter Stahlstab durch Streichen mit einem Magnete abwechselnd in einer und der anderen Richtung magnetisirt wurde, zog Que-  
telet <sup>2)</sup> den Schlufs: der ursprünglich ertheilte Magnetismus ist der kräftigste; eine Umkehrung der Polarität gewährt eine geringere Kraft; überhaupt wird die magnetische Kraft durch Umkehren vermindert, jedoch nur bis zu einer bestimmten Gränze. Moser <sup>3)</sup> fügt der Mittheilung dieser Versuche die Bemerkung bei: »es ist wohl sehr wahrscheinlich, und auch sonst bekannt, daß ein Umkehren der anfänglichen Polarität die Intensität schwäche wegen der Coërcitivkraft des Stabes, durch welche Residua der früheren Polarität zurückbleiben. Daß aber diese Schwächung auch bei ferneren Umkehrungen eintrete, kann daraus nicht erklärt werden, und erscheint daher vorläufig sehr merkwürdig.«

Zu dieser Beobachtung, welche sich nur auf den permanenten Magnetismus der Stahlstäbe bezieht, kommt eine

1) a. a. O. S. 569 u. ff.

2) *Ann. de chimie et de physique* LIII, p. 248.

3) *Dove's Repertorium der Physik*, II, 140.\*

andere, welche sich ebensowenig, wie jene, aus der Annahme einer, bei der Magnetisirung stattfindenden Scheidung der Magnetismen erklären läßt: Wiedemann<sup>1)</sup> fand, daß ein Stahlstab, der durch einen Strom von der Intensität  $J$  magnetisirt, und dann durch einen schwächeren Strom von der Intensität  $-J$ , entmagnetisirt ist, durch diesen letzteren nicht weiter im entgegengesetzten Sinne magnetisirt werden kann. Die Hypothese der Scheidung würde vermuthen lassen, daß, wenn aus irgend einem Grunde eine Neutralisation beider Magnetismen eingetreten ist, die weitere Wirkung des Stromes  $-J$ , auch eine neue, aber entgegengesetzte Scheidung veranlassen müßte.

Ein Vergleich zwischen der Wirkung abwechselnder Magnetisirungen an gewöhnlichen Stahlstäben und an elektrolytisch niedergeschlagenen Magneten führte mich zu folgenden Resultaten:

In Bezug auf den temporären Magnetismus, welchen die elektrolytischen Magnete durch magnetisirende Ströme annehmen, verhalten sich dieselben im Allgemeinen wie gewöhnliche Stahlstäbe.

Nummer der Eisenplatte	7	8	9	10	11	12
Länge; Millim.	72	72	33	31	40	25
Breite, Millim.	15	15	15	15		
Gewicht, Grm.			2,764	3,38		
Spec. Gewicht			6,81	6,73		
Berechnete Dicke in Millimetern	dünnes Blech	dünnes Blech	0,82	1,08	1,08	0,82
Ursprünglicher Magnetismus	+3,95	+ 8,52	+3,06	+10,57	+ 7,73	+ 4,95
Stromstärke	51,35	50,28	71,47	15,32	50,04	62,31
Temporäre Magnetismen	+4,72	+12,84	+30,13	+24,38	+33,72	+26,22
	-2,30	- 8,79	-25,05	-13,94	-25,20	-20,28
	+4,30	+12,25	+29,00	+22,44	+33,02	+25,63
	-2,35	- 8,72	-25,01	-14,06	-25,12	-19,88
	+4,13	+12,15	+28,24	nach 25	+32,82	+25,60
	-2,23	- 8,80	-24,94	Wechseln	nach 20	-19,87
	+4,07	+11,95		+22,01	Wechseln	
		- 8,81		-14,43	+31,23	
		+11,70		+21,87	-24,80	
		- 8,91		-14,51		
				+21,20		

1) A. a. O. S. 173.

Das Stück 11 hatte ursprünglich mit 10, das Stück 12 mit 9 zusammen eine Platte gebildet, welche Platten beim Abnehmen von der Unterlage zerbrochen waren.

Zum Vergleich dienen folgende Messungen an drei Stäben von hartem Stahl:

	1	2	3
Stromstärke	16,38	51,34	15,48
Temporäre Magnetismen	+23,20 -15,45 +19,95 -14,90 +18,83 -14,78	+24,11 -20,49 +22,41 -19,40 +21,81 -19,10	+21,44 -13,13 +18,08 -13,10 +17,74 -12,96

Der Gang der Zahlen in Spalte 9 und 11 ist ganz der, welchen die Magnetismen der Stahlstäbe befolgen. Ich fand ihn in den meisten meiner Versuche ausgesprochen: die Magnetismen im ursprünglichen Sinne nehmen stetig ab, die im entgegengesetzten ebenfalls, aber nur wenig. Die Magnetisirung durch einen Strom  $-J$  vermag weder bei den elektrolytischen Magneten, noch bei Stahlstäben einen Magnetismus von gleicher Größe zu erzeugen, wie die durch den Strom  $+J$ ; der Unterschied zwischen den beiden Arten von Magneten ist nur ein quantitativer, indem bei den elektrolytischen Magneten der Magnetismus  $-m$  noch weiter hinter  $+m$  zurückbleibt, als bei den Stahlstäben. Man kann jene mit Stahlstäben vergleichen, welche zuerst durch einen starken Strom magnetisirt worden sind, und dann durch einen schwächeren hin- und hermagnetisirt werden. In den Spalten 7, 8 und 10, finden kleine Abweichungen von dem gewöhnlichen Gange statt, von denen später die Rede seyn soll.

In Bezug auf den permanenten Magnetismus verhalten sich die elektrolytischen Magnete ganz anders, als gewöhnliche Stahlmagnete. Wenn ein Stahlstab durch irgend einen Strom hin- und hermagnetisirt wird, so nehmen die positiven sowohl, als die negativen Magnetismen stets ab, so

dafs die beiden Extreme des Magnetismus in immer engere Gränzen eingeschlossen werden, ganz wie Wiedemann dies für die magnetischen Maxima und Minima eines Stahlstabes fand, der durch einen Strom  $J$  magnetisirt und durch einen schwächeren —  $J_1$  entmagnetisirt war.

Sind hierbei die magnetisirenden Ströme schwach, so bleiben die positiven Werthe immer weit gröfser, als die negativen; je stärker die Ströme werden, desto mehr nähern sich positive und negative Werthe einander ihrer absoluten Gröfse nach, und bei Strömen, welche die Stäbe nahe bis zum Sättigungspunkt zu magnetisiren vermögen, liegt jeder negative Werth zwischen zweien negativen. Folgende Beispiele zeigen das:

Stromstärke	12,86	29,11	47,11	57,81
Permanente Magnetismen	+ 5,80	+ 7,11	+ 9,10	+ 14,46
	— 0,18	— 0,91	— 7,16	— 11,60
	+ 3,60	+ 5,91	+ 6,96	+ 11,43
	— 0,12	— 0,66	— 6,64	— 11,19
	+ 3,52		+ 5,90	+ 10,11
	— 0,09			— 10,09
		nach 100 Wechsell:		+ 9,03
				— 8,54
		nach 100 Wechsell:		+ 8,53
				— 8,43

Dagegen bleiben bei elektrolytischen Magneten die negativen Werthe der Magnetismen stets unter den positiven, selbst wenn die stärksten Ströme auf sie einwirken, Ströme, welche Stahlstäbe von gleichen Dimensionen schon lange bis zur Sättigung magnetisirt haben würden. Die Platten, an welchen die folgenden Messungen gemacht wurden, sind die früher beschriebenen, und ausserdem

Eisenplatte 13, Länge = 42<sup>mm</sup>, Breite = 15<sup>mm</sup>, Gewicht = 5,17 Grm. spec. Gew. = 6,54, also Dicke = 1,24<sup>mm</sup>.

	7	8	9	10	11	12	13
Ursprünglicher Magnetismus	+ 3,95	+ 8,52	+ 3,06	+10,57	+ 7,73	+ 4,95	-12,12
Stromstärke	51,35	50,28	71,47	15,32	50,04	62,31	69,23
Permanenter Magnetismus	+ 3,97	+ 8,89	+ 5,26	+10,87	+ 9,23	+ 7,21	+20,11
	- 1,60	- 7,36	- 4,10	- 2,41	- 5,97	- 4,81	-14,86
	+ 3,34	+ 8,54	+ 4,91	+ 8,70	+ 9,04	+ 7,19	+16,54
	- 1,62	- 7,30	- 3,76	- 2,32	- 5,93	- 4,79	-14,29
	+ 3,27	+ 8,40	+ 4,70	nach 25	+ 9,02	+ 7,07	+15,89
	- 1,70	- 7,48	- 3,72	Wechseln	nach 20	- 4,63	-14,01
	+ 3,20	+ 8,30		+ 8,19	Wechseln		+13,79
		- 7,52		-	+ 8,34		-15,57
		+ 8,12		+ 7,73	- 5,91		
		- 7,60		- 2,25			
				+ 7,65			

In keiner dieser Versuchsreihen tritt eine solche Ausgleichung der positiven und negativen Werthe hervor, wie sie in Stahlstäben durch starke Ströme eintritt, wiewohl auch auf die elektrolytischen Magnete sehr starke Ströme einwirkten; die Ströme in den Spalten 9, 12 und 13 waren durch 6 Grove'sche Elemente erregt. Die Spalten 7, 8 und 10 zeigen wieder dieselben Abweichungen, wie in Bezug auf die temporären Magnetismen, die Werthe der negativen Magnetisirung steigen etwas, statt zu fallen.

Die Eisenplatten 7 und 8 waren sehr dünn, d. h. sehr vollständig magnetisirt, auf 10 wirkte ein sehr schwacher Strom. Denkt man nun wieder den ganzen Magnet aus Molecularmagneten zusammengesetzt, deren Axen von Anfang an schon zum großen Theile parallel und mit den Polen gleichgerichtet aufgestellt sind, so wird eine jede entgegengesetzt magnetisirende Kraft bemüht seyn, diese Axen aus ihrer Lage herauszudrehen. Einer schwachen Kraft gelingt dies erst bei wiederholten Einwirkungen (wie in Versuch 10) und einer jeden Kraft gelingt es um so schwerer, unter je spitzerem Winkel sie auf die Axen einwirkt, d. h. je mehr die Axen der Moleküle der geometrischen Axe des ganzen Magnets parallel liegen (wie in Versuch 7 und 8). Sind die Ströme aber relativ stark und

die Axenrichtungen sehr mannigfach vom Parallelismus abweichend, wie es bei dickeren Platten der Fall ist, so gelingt es dem Strome sogleich, die Drehung bis auf ein Maximum zu treiben. Das Hin- und Hermagnetisiren im Allgemeinen aber muß die Beweglichkeit der Molecüle vermehren, und dadurch ihr Bestreben, nach Aufhören des magnetisirenden Stromes in einer gewissen Stellung zu verharren, d. h. ihren permanenten Magnetismus, vermindern; daher die allmähliche Annäherung der positiven und negativen Werthe an einander. Es ist klar, daß sich alle diese Veränderungen auch in den Werthen der temporären Magnetismen aussprechen müssen. Stahlmagnete können sich nur dann analog den elektrolytischen Magneten verhalten, wenn die Kraft, durch welche sie ursprünglich magnetisirt waren, größer war, als die später zum Hin- und Hermagnetisiren angewandte Kraft. Ist umgekehrt die später wirkende Kraft die größere, so verhalten sich, wie Wiedemann gezeigt hat, die Stahlstäbe wie von Neuem magnetisirte.

Zum Vergleich habe ich Versuche angestellt, in denen ein elektrolytischer Magnet durch Streichen an einem Magnetpole hin- und hermagnetisirt wurde. Die Resultate waren hier nicht so gleichmäßig, zeigten aber entschieden, daß ein elektrolytischer Magnet, selbst an einem kräftigen Magnetpol gestrichen, sich so verhält, wie ein Stahlstab, wenn er mit einem schwächeren Magnet gestrichen wird, nachdem er zuvor durch einen stärkeren magnetisirt worden war. Selbst dickere Platten wurden schon durch den ersten Strich, der sie in gleichem Sinne, mit ihrem ursprünglichen Magnetismus magnetisirte, in der Regel geschwächt und bei wiederholtem Wechseln zeigte sich ein Anwachsen der negativen Werthe, wie bei den Versuchen mit Magnetisirungsspiralen.

Eisenplatte 14, Länge = 48<sup>mm</sup>, Breite = 30<sup>mm</sup>, Gewicht = 16,42 Grm., spec. Gew. = 6,12, also Dicke = 1,7<sup>mm</sup>.

Eisenplatte 15, Anflug von 65<sup>mm</sup> Länge und 10<sup>mm</sup> Breite.



	14	15
Ursprünglicher Magnetismus	+ 13,50	+ 19,10
Tragkraft des streichenden Magnets	25 Pfund	50 Pfund
Bei abwechselndem Striche	+ 11,86	+ 18,84
	— 7,75	— 18,15
	+ 11,41	+ 18,70
	— 9,68	— 18,48
	+ 10,85	+ 18,52
	— 9,64	
	+ 9,61	

Diese Art, den Versuch anzustellen, ist indess wenig zuverlässig, theils weil man bei derselben nicht jede Erschütterung vermeiden kann, theils weil man nicht sicher ist, ob die magnetische Axe des gestrichenen Stabes immer dieselbe bleibt.

Die Hypothese von einer, erst bei der Magnetisirung eintretenden Scheidung beider Magnetismen vermag die in Vorstehendem mitgetheilten Ergebnisse durchaus nicht zu erklären. Nach derselben ist es nicht denkbar, daß nach erfolgter Entmagnetisirung das Eisen sich nicht gleichartig verhalten sollte gegen solche Einflüsse, welche es wieder im ersten und gegen solche, welche es im entgegengesetzten Sinne magnetisiren wollen. Bei den elektrolytischen Magneten bleibt aber entschieden die Vorliebe für die Magnetisirung im ursprünglichen Sinne stets, wenn auch nicht immer in gleichem Maasse, fortbestehen. Nach der Hypothese von den drehbaren Molecularmagneten war dieß durchaus zu erwarten.

Erlangen im Juli 1860.

#### IV. Vorlesungsthermometer; von W. Beetz.

Die Unmöglichkeit, mit den üblichen Meßinstrumenten einer größern Zahl von Zuhörern thermometrische Versuche sichtbar zu machen, veranlaßte mich, ein Instrument anfertigen zu lassen, das, ohne auf äußerste Genauigkeit Anspruch zu machen, Temperaturveränderungen möglichst plötzlich und auf eine weithin erkennbare Weise anzeigt. Vielleicht kann ich manchem meiner Fachgenossen durch die Beschreibung dieses Instrumentes, das sich über mein Erwarten gut bewährt, einen Dienst erweisen.

In Fig. 12 Taf. III ist der unterste Theil des Apparates der Deutlichkeit wegen perspectivisch, alles Uebrige im Durchschnitt gezeichnet. *aa* ist ein Cylinder von starkem Silberblech, unten und oben offen, 40<sup>mm</sup> hoch, 25<sup>mm</sup> im Durchmesser haltend. Eine 20<sup>mm</sup> breite, aus Silber und Platin zusammengewalzte Spirale von vier Windungen ist mit ihrem äußeren Ende an die innere Wand des Cylinders angenietet, ihr inneres Ende trägt die Axe *cd*, welche bei *f* in einen parallelepipedischen Kasten eintritt und bei *d* in einem Axenlager ruht. Der Kasten ist 150<sup>mm</sup> hoch, 50<sup>mm</sup> breit und ebenso tief, seine Vorder- und Hinterwand sind von Glas, die Ober- und Unterwand von starkem Messingblech; rechts und links dienen zwei kreisrunde Zifferblätter *gh* und *ik* von 200<sup>mm</sup> Durchmesser statt der Wände. Wird der Silbercylinder einer höheren Temperatur ausgesetzt, z. B. in warmes Wasser getaucht, so rollt sich die Spirale fester zusammen und die Axe *cd* dreht sich um sich selbst; da aber die Drehung des inneren Spiralfederendes nicht immer eine ganz centrale seyn wird, so ist bei *e* ein Kreuzschlüssel so angebracht, daß nunmehr das Axenstück *ed* ganz central geht. Dieses Stück trägt ein horizontales Kronrad, dessen Zähne in die Stöcke zweier verschiedener Triebe *l* und *m* eingreifen. Die Zahnverhältnisse sind so gewählt, daß *l*  $2\frac{1}{2}$  mal so langsam geht,

wie *m*. Hierdurch werden gleichzeitig die beiden Zeiger *p* und *q*, welche in ihrem Schwerpunkte auf die Axen der Triebe aufgesteckt sind, gedreht, und man kann nach Belieben auf dem einen oder dem andern Zifferblatte die Temperaturen ablesen.

Auf dem Zifferblatt *q* ist die Theilung so gewählt, dafs, wenn die Spirale der Temperatur  $0^{\circ}$  C. ausgesetzt ist, der Zeiger lothrecht nach oben weist, und dafs er bei einer Temperaturerhöhung um  $100^{\circ}$  C. die ganze Peripherie durchläuft, und wieder nach oben weist. Auf dem anderen Zifferblatte durchläuft daher der Zeiger die ganze Peripherie in Folge einer Erwärmung von  $40^{\circ}$  C. und zeigt die Temperaturen an einer  $2\frac{1}{2}$  mal größeren Eintheilung.

Das Instrument, welches ich besitze, hat Hr. Sauerwald in Berlin mit gewohnter Sauberkeit ausgeführt. Um einen Begriff von dem Grade der Empfindlichkeit und Genauigkeit des Thermometers zu geben, führe ich einige Versuche an, welche ich mit demselben angestellt habe.

Taucht man den Cylinder schnell in ein mit Wasser von bekannter Temperatur gefülltes Gefäß, so springt der Zeiger fast augenblicklich auf eine bestimmte Zahl, welche aber, wenn eine Erwärmung eingetreten war, immer ein wenig (etwa einen Grad) zu hoch, wenn eine Erkältung, zu tief liegt. Der Grund dieser Verschiebung liegt in der Plötzlichkeit des Ausschlages, wodurch die Triebstücke in der Richtung der Drehung hart gegen die Zähne des Rades gedrängt werden. Einige leise Erschütterungen, durch Klopfen gegen das Zifferblatt ausgeübt, genügen, um die Triebstücke in eine mittlere Lage zwischen die Zähne zurückzuführen, und den Zeiger auf seinen richtigen Stand zu bringen. Mit dieser Vorsichtsmaafsregel führte ich zu verschiedenen Zeiten, während welcher das Thermometer oft gebraucht wurde, vergleichende Messungen aus, welche ich in der Reihenfolge hier mittheile, in der sie angestellt waren. Die Zahlen in der Spalte *V* beziehen sich auf die in 100 Grade getheilte Seite des Vorlesungsthermometers, die der Spalte *F* auf die Angaben eines gleichzeitig in die

Flüssigkeit (Wasser oder Alkohol) getauchten Thermometers von Fastré.

16. April		27. Mai		28. Juli	
V	F	V	F	V	F
+ 19,9	+ 19,6	+ 35,3	+ 35,8	+ 14,6	+ 14,6
30	29,5	9,5	9,5	44,2	44,4
40	39,8	16,2	16,6	15,2	15,0
50	50,1	45,6	46,2	42,2	42,4
60	59,8	12,2	12,3	72,0	72,9
70	69,3	58,5	58,0	57,1	56,6
80	79,2	15,0	15,0	16,9	16,9
90	89,3	72,8	71,8	53,1	53,9
100	98,1	17,5	18,0	35,4	35,6
90	88,5	83,2	82,0	44,9	44,7
80	78,9	7,2	7	81,8	80,4
70	69,2	16,8	17,0	93,0	91,3
60	59,2	0,4	0,3	100,0	98,0
50	49,4	16,2	16,0	16,2	15,2
40	39,5	— 7,2	— 7,5	76,0	77,1
20,4	20,4	— 13,8	— 14,4		
		+ 14,0	+ 13,9		
		— 10,1	— 10,6		
		+ 52,7	+ 52,5		

Diese Zahlen zeigen, daß die Genauigkeit der Angaben des Vorlesungsthermometers eine hinreichende ist; erst in der Gegend von 80° erreichen die Fehler die Größe eines Grades, bei 100° beträgt der Fehler etwa 2 Grad. Schnelle und große Wechsel der Temperatur haben keinen bedeutenden Einfluß auf die Richtigkeit der Angaben; nur wenn der ganze Apparat sehr warm geworden ist (wie in der drittletzten Beobachtung vom 28. Juli) wird dies in einer schnell darauf folgenden Messung bei niedriger Temperatur etwas merklich. Die an den drei verschiedenen Tagen erhaltenen Reihen zeigen ferner, daß keine Veränderung im Instrument (etwa dadurch, daß die beiden Metalle der Spirale nicht gleichmäßig an einander hafteten) eingetreten ist.

Für die Schnelligkeit der Angaben des Instrumentes sprechen folgende Versuche: Umfaßt man den Silbercylinder fest mit den Lippen und athmet die Luft, welche man

einige Zeit hindurch in der Lunge zurückgehalten hatte, kräftig durch denselben aus, so springt der Zeiger augenblicklich auf  $32^{\circ}$ . Taucht man den Cylinder in Aether, (der, wie die umgebende Luft eine Temperatur von ungefähr  $18^{\circ}$  hat) und hebt ihn wieder heraus, so sinkt das Thermometer ziemlich schnell auf etwa  $7^{\circ}$ , durch einige Wiederholungen dieses Verfahrens treibt man es unter Null. Bläst man gleichzeitig aus einem Blasbalge Luft durch den Cylinder, so geht der Zeiger schnell unter  $-10^{\circ}$ .

Auch die Versuche über die latente Schmelzwärme lassen sich mit diesem Thermometer bequem anstellen, während es nach allen Einwirkungen, welche die Spirale nur mittelbar durch den Silberrylinder treffen (z. B. die der strahlenden Wärme) nur träge seine Angaben ausführt.

Erlangen im August 1860.

---

#### V. *Bemerkungen über das neue Mikrometer des Hrn. Petruschewsky; von E. Knorr.*

---

Im achten Hefte des Jahrgangs 1859 dieser Annalen hat Hr. Petruschewsky die Idee und Theorie eines neuen Mikrometers mitgetheilt, von welchem es Hrn. Petruschewsky scheint, daß es alle bis jetzt bekannten Instrumente dieser Art an Genauigkeit und Empfindlichkeit übertreffen werde. Da genaue Mefsapparate, welches auch immer ihr specieller Zweck seyn mag, zu den wichtigsten Hilfsmitteln des Physikers bei seinen Forschungen gehören, so bedarf es wohl keiner weitern speciellen Rechtfertigung, wenn wir durch gegenwärtige Zeilen die Aufmerksamkeit nochmals auf Hrn. Petruschewsky's Aufsatz zu lenken suchen, um darzuthun:

- 1) daß die von Hrn. Petruschewsky gegebene Theorie des neuen Instrumens, namentlich der für das Ver-

größerungsverhältniß gefundene Ausdruck, nicht richtig sey, weil Hr. Petruschewsky eine Formel in Anwendung bringt, welche im vorliegenden Fall nicht anwendbar ist,

- 2) dafs das Instrument in practischer Hinsicht nicht zu den Erwartungen zu berechtigen scheint, man werde damit *sehr genaue* Messungen kleiner Dimensionen ausführen können, namentlich genauere als sie andere Apparate zu gewähren vermögen.

Zur Rechtfertigung der Behauptung unter 1) muß ich zunächst bemerken, dafs Hr. Petruschewsky die Bestimmung des Vergrößerungsverhältnisses auf die Formel

$$g = \frac{r^2}{2R}$$

gründet, welche sich auf die Newton'schen Farbenringe bezieht, und in welcher  $g$  die Dicke der Luftschicht, (wo der in Rede stehende Körper die Glasplatte berührt,  $P...y$ ),  $r$  die Entfernung dieses Punktes von der Berührungslinie beider Platten,  $R$  den Krümmungsradius des convexen Glases bezeichnet. Aus dieser Formel folgert Hr. Petruschewsky zunächst. (A. a. O. S. 635.)

$$\Delta r = \sqrt{2R(g + \Delta g)} - \sqrt{2Rg}$$

und dann S. 636:

$$W = \frac{\Delta r}{\Delta g} = \frac{\sqrt{2R(g + \Delta g)} - \sqrt{2Rg}}{\Delta g}$$

woraus dann weiter, nach einigen Reductionen, gefolgert wird

$$W = \frac{\Delta r}{\Delta g} = \frac{R}{r},$$

ein Ausdruck, der sich auch ohne Weiteres durch einfaches Differenziren aus der Grundgleichung ergibt.

Um diese Bestimmung des Vergrößerungsverhältnisses einer Kritik zu unterwerfen, müssen wir auf die Herleitung der Formel

$$g = \frac{r^2}{2R}$$

und der daraus folgenden für  $\Delta r$  zurückgehen. Es sey deshalb (Fig. 4, Taf. VII des vorigen Bandes d. Ann.)  $kak$  die ebene Glasplatte, welche das cylindrische Glas vom Halbmesser  $R$  in  $a$  berührt,  $ll'$  sey ein Durchmesser des letztern und parallel mit  $kak$ , ferner sey  $bh$  senkrecht auf  $ak$ , so ist  $be = g$  die Dicke der Luftschicht im Punkte  $b$ . Es werde nun ferner  $aC$  durch  $R$ ,  $ab$  durch  $r$  und  $eh$  durch  $x$  bezeichnet, so hat man:

$$x^2 = R^2 - r^2 \text{ und } g = R - \sqrt{R^2 - r^2} = R \left( 1 - \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} \right)$$

und weil für den Fall, daß  $r$  gegen  $R$  sehr klein ist, man für  $\sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}}$  den genäherten Werth  $1 - \frac{r^2}{2R^2}$  setzen kann, so kommt näherungsweise

$$g = \frac{r^2}{2R}.$$

Man sieht hieraus, daß  $g$  stets die Größe einer geraden Linie darstellt, welche auf der Tangente senkrecht steht, und zwischen dieser und dem Kreise enthalten ist. Denkt man sich nun die Linie  $eb$  wachsend bis  $b'$ , dergestalt, daß sie die Glasplatte  $ak$  hebt, so wird der Berührungspunkt  $a$  nach  $a'$  zurückweichen, und die Entfernung  $ab = r$  wird in die  $a'b' = r + \Delta r$  übergehen, bezeichnet man nun den entsprechenden Werth von  $g$  mit  $g + \Delta g$ , so hat man

$$g + \Delta g = \frac{(r + \Delta r)^2}{2R}.$$

Dieses  $g + \Delta g$  ist aber hier nicht die gewachsene Linie  $eb'$ , sondern die auf  $a'b'$  in  $b'$  senkrechte Linie  $b'e'$  und  $\Delta g$  ist hier nicht der Zuwachs  $bb'$ , sondern gleich der Differenz  $b'e' - be$ , deren Messung hier, wo es sich um  $bb'$  handelt, gar nicht verlangt wird. Wollte man die Differenz  $b'e' - be = \Delta g$  der Linie  $b'b$  gleich annehmen, so folgte daß  $b'e = b'e'$  seyn müßte, was dem bekannten geometrischen Satze widerstreitet, daß von einem Punkte außerhalb des Kreises nach dem Kreis nicht zwei gleich lange gerade Linien gezogen werden können, die auf ein und derselben Seite

eines durch den Punkt gehenden verlängerten Halbmessers des Kreises lägen. Nur für den Fall, daß die wachsende Linie  $be$  mit  $a'ak$  fest verbunden und stets senkrecht auf dieselbe bliebe, würde in der obigen Gleichung  $\Delta g$  wirklich die Zunahme von  $be$  bezeichnen; dieß ist nun allerdings denkbar, läßt sich aber practisch nicht in Anwendung bringen, weil in diesem Fall der Körper, dessen Ausdehnung z. B. bestimmt werden sollte, mit der beweglichen Glasplatte fest verbunden werden müßte, um deren Bewegung zu folgen. An ein Aufkitten wird hierbei wohl Niemand denken wollen, denn wieviel würde z. B. bei einer Erwärmung dem Kitt, und wieviel dem Körper zuzuschreiben seyn? Unter der Annahme also, welche hier allein zulässig erscheint, daß  $eb$  in  $eb'$  übergeht, wird  $bb' = \Delta g$  nicht aus obiger Formel bestimmt werden dürfen, wenn man nicht gegen den oben erwähnten geometrischen Satz verstossen will, oder einen solchen Verstofs nicht im Voraus gerechtfertigt hat. Es läßt sich nun aber für den vorliegenden Fall die Vergrößerung  $W = \frac{\Delta r}{\Delta g}$  höchst einfach und leicht auf directem Wege bestimmen, denn hat man die Linie

$$(Cb')^2 = (Ca')^2 + (a'b')^2 = (Ch)^2 + (hb + bb')^2$$

das heißt:

$$R^2 + (r + \Delta r)^2 = r^2 + (R + \Delta g)^2$$

mithin

$$2r\Delta r + \Delta r^2 = 2R\Delta g + \Delta g^2 \quad \dots \quad (I)$$

Setzt man in diese streng richtige Gleichung den von Hrn. Petruschewsky für  $\frac{\Delta r}{\Delta g}$  angenommenen Werth  $\frac{R}{r}$ , so ergibt sich die Bedingung  $R = r$ , was sich mit der beabsichtigten Wirkung des Instruments nicht verträgt.

Die Gleichung (I) giebt nun

$$(2r + \Delta r) \frac{\Delta r}{\Delta g} = 2R + \Delta g$$

folglich

$$\frac{\Delta r}{\Delta g} = \frac{R}{r + \frac{1}{2}\Delta r} + \frac{1}{2} \frac{\Delta g}{r + \frac{1}{2}\Delta r} \quad \dots \quad (II)$$



Setzt man nun hier zunächst näherungsweise

$$\frac{\Delta r}{\Delta g} = \frac{R}{r + \frac{1}{2}\Delta r}, \text{ so ist } \Delta g = \frac{(r + \frac{1}{2}\Delta r)\Delta r}{R}$$

und substituirt man diesen Werth  $\Delta g$  in die Gleichung II, so kommt:

$$\frac{\Delta r}{\Delta g} = W = \frac{R}{r + \frac{1}{2}\Delta r} + \frac{1}{2} \frac{\Delta r}{R},$$

wo nun  $\frac{\Delta r}{\Delta g}$ , oder die Vergrößerung, nur durch Größen ausgedrückt ist, die bekannt, respective gemessen, sind. Bei einer wirklichen Ausführung und Anwendung des Instruments wird das Glied  $\frac{1}{2} \frac{\Delta r}{R}$  wohl stets vernachlässigt werden dürfen, und man würde sich begnügen können zu setzen

$$\frac{\Delta r}{\Delta g} = W = \frac{R}{r + \frac{1}{2}\Delta r} = \frac{R}{r} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta r}{r}} \quad \text{. . . (III).}$$

Wäre hier  $r = 10$  Millimeter, wie Hr. Petruschewsky beispielsweise annimmt, und beobachtete man die Verschiebung der farbigen Franzen  $\Delta r = 1$  Millim., so würde die von Hrn. Petruschewsky bestimmte Vergrößerung  $\frac{R}{r}$  der Gleichung (III) gemäß fast um  $\frac{1}{20}$  ihres ganzen Werths zu vermindern seyn. Bei  $R = 10$  Meter,  $r = \Delta r = 10$  Millim. folgt  $\Delta g = 0,015$  Millim., nach Petruschewsky aber  $\Delta g = 0,01$  Millim., also um  $\frac{1}{3}$  des ganzen Werthes zu klein.

Was nun den zweiten Punkt anbetrifft, dafs das Instrument in practischer Hinsicht nicht zu der Erwartung zu berechtigen scheint, man werde damit sehr genaue Messungen kleiner Dimensionen ausführen können, so ist zunächst zu bemerken, dafs bei dem Gebrauch,  $R$  als bekannt vorausgesetzt, es auf möglichst genaue Bestimmung von  $r$  und  $\Delta r$  ankommt. Die vorhergehenden Betrachtungen und die Bestimmung der Vergrößerung erfordern nun zunächst, dafs die Linie  $eb$ , deren späteres Wachsthum bestimmt werden soll, anfänglich senkrecht gegen die Platte sey; ist dies

nicht wenigstens nahezu der Fall, und es wird in vielen Fällen gewiß sehr schwer seyn sich davon zu versichern, so kann man nicht sagen in wie weit die obigen Bestimmungen noch richtig sind, und eine scheinbar unbedeutende Abweichung kann hier, wo es sich um die möglichst genaue Bestimmung äußerst kleiner Größen handelt, schon von nicht zu vernachlässigendem Einfluß werden. Wird nun gar nach der ersten Bestimmung von  $r$  der Körper wieder aus dem Instrument genommen, erwärmt und wieder in das Instrument zur Bestimmung von  $\Delta r$  gebracht, so kann es geschehen, daß derselbe nicht gehörig genau wieder in die frühere Lage kommt, und dadurch eine Verschiebung der Franzen im positiven oder negativen Sinne eintritt, welche einen nicht zu vernachlässigenden Fehler in  $\Delta r$  bewirkt. Ferner erscheint die Berührungsstelle zwischen der ebenen Platte und der cylindrischen Fläche nicht als ein äußerst feiner dunkler Streifen, sondern derselbe hat eine sehr bemerkbare Breite, die um so größer ist, je größer der Halbmesser  $R$  genommen wurde, auch habe ich nie bemerkt, daß dieser Streifen scharf begränzte Ränder hätte, sondern derselbe schien mir immer um so unsicherer in seiner Begränzung, je langsamer die Dicke der Luftschicht zwischen den beiden Platten zunahm, d. h. je größer der Halbmesser  $R$  war. Es mangelt daher an einer sicheren Marke für den Anfangspunkt von  $r$ ; aber auch mit dem Endpunkt sieht es wenig besser aus, denn besonders wenn der Körper nicht äußerst kleine Dimensionen hat, oder sich in einer sehr feinen Spitze endigt, wird man über seinen Berührungspunkt mit der Glasplatte, d. h. dem Endpunkt von  $r$ , selten ganz sicher seyn. Was nun die Bestimmung von  $\Delta r$  betrifft, so soll diese durch Messung der Verschiebung der farbigen oder bei homogenem Licht dunklen Streifen geleistet werden, und hierin besteht die hauptsächlichste Eigenheit des Instruments. In Bezug hierauf sagt nun Hr. Petruschewsky selbst, (S. 637) »Zur größeren Genauigkeit müßte man nur die Streifen beobachten, welche weiter entfernt sind von der Berührungslinie beider Platten, weil diese

Streifen dünner und greller bezeichnet sind». Hr. Petruschwesky erkennt also selbst an, daß diese Streifen bei der Messung von  $\Delta r$  eine scharfe Einstellungsmarke nicht gewähren, und schon dadurch die Messung unsicher wird. Es scheint uns aber als gäbe es noch einen zweiten Umstand, der hier in Betracht kommen muß. Die Messungen, sowohl von  $r$  als  $\Delta r$ , sollen mit Hülfe eines Mikroskops vorgenommen werden, welches mit Maafsstab und Mikrometerbewegung versehen ist. Es sey nun die optische Axe des Mikroskops senkrecht auf die ebene Platte vor ihrer Verschiebung, so läßt sich hier nicht die Einrichtung treffen, daß das Mikroskop stets der Bewegung der Platte folge und mit seiner Axe senkrecht auf dieselbe bleibe, man wird also stets nun die Gröfse der Projection von  $\Delta r$  auf die Richtung der Bewegung des Mikroskops messen. Der hierdurch entstehende Fehler ist in dem vorliegenden Falle nun wohl jeder Zeit so gering, daß man ihn außer Acht lassen kann, es entspringt daraus aber noch ein anderer, von dem wir nicht dasselbe sagen möchten. Wenn nach eingetretener Verschiebung der Platte man das Mikroskop verschiebt um  $\Delta r$  zu messen, so wird, wenn die Axe desselben über den Punkt der Platte gelangt ist, welcher dem anfänglich fixirten Streifen entspricht, nicht dieser Streifen in der Axe erscheinen, da seine Beschaffenheit von der auf der Platte in diesem Punkt senkrechten Linie zwischen der Platte und dem Cylinderglase abhängt, und das Bild dieses Streifens wird etwas seitwärts liegen; stellt man nun das Mikroskop ein, bis man scheinbar wieder denselben Streifen fixirt hat, so begeht man unfehlbar einen Fehler in der Bestimmung von  $\Delta r$ , der verschieden seyn wird, je nach der Lage der Platte, der Entfernung des Mikroskops von derselben und der Vergrößerung. Wie groß nun der Einfluß der erwähnten Fehlerquellen überhaupt auf die relative Genauigkeit des Werths von  $\Delta g$  seyn werde, dieß läßt sich im Voraus, ohne daß man das Instrument selbst vor sich hat, nicht übersehen, auch will es uns nicht scheinen, daß das Instrument selbst, so wie dessen Einrichtung uns vorschwebt, die Mittel an

die Hand bieten wird, die äußerste Gränze dieser Fehlerquellen zu bestimmen, und man wird daher seine Zuflucht dazu nehmen müssen, die Resultate, welche mit dem in Rede stehenden Instrument erhalten wurden, mit andern zu vergleichen, welche man für möglichst gleiche Bedingungen durch andere Instrumente erlangt hat. Betrachten wir nun noch den Einfluß, welchen ein Fehler in der Bestimmung von  $r$  und  $\Delta r$  auf den Werth von  $\Delta g$  ausübt. Zu dem Ende nehmen wir an, daß  $r$  mit dem Fehler  $\varepsilon$  und  $\Delta r$  mit dem Fehler  $\eta$  behaftet sey, die entsprechenden Fehler in  $\Delta g$  mögen mit  $\gamma$  und  $\gamma'$  bezeichnet werden.

Aus der Gleichung

$$\frac{\Delta r}{\Delta g} = \frac{R}{r + \frac{1}{2}\Delta r}$$

folgt

$$\gamma = \frac{\varepsilon \Delta r}{R}$$

und

$$\frac{\gamma}{\Delta g} = \frac{\varepsilon}{r + \frac{1}{2}\Delta r}$$

Ebenso ergibt sich

$$\gamma' = \frac{(r + \Delta r)\eta}{R}$$

und

$$\frac{\gamma'}{\Delta g} = \frac{\eta}{\Delta r} = \frac{\eta}{2r + \Delta r}$$

mithin die Summe der relativen Fehler

$$\frac{\gamma + \gamma'}{\Delta g} = \frac{\eta}{\Delta r} + \frac{2\varepsilon + \eta}{2r + \Delta r}$$

Demnach gehört es schon zu den günstigen Fällen, wenn sich der ganze relative Fehler auf die GröÙe  $\frac{\eta}{\Delta r}$  reducirt.

Wäre nun aber  $\frac{\Delta r}{\Delta g}$  das Vergrößerungsverhältniß eines gewöhnlichen Fühlhebelapparates, und  $\eta$  der Fehler, welcher mit diesem Apparat bei der Bestimmung von  $\Delta r$  gemacht wurde, so ist  $\frac{\eta}{\Delta r}$  der normale Ausdruck für den relativen Fehler in  $\Delta g$ . Demnach kann man nicht sagen, daß aus

theoretischem Gesichtspunkt das neue Mikrometer des Hrn. Petruschewsky, welches im Grunde doch auch nichts anderes ist als ein Fühlhebel mit veränderlicher Axe, und in Folge dessen mit veränderlichem Hebelarm, vor den gewöhnlichen Fühlhebeln den Vorzug verdiene, wenn ein solcher so construirt ist, dafs man dieselbe Vergrößerung wie in dem Apparate des Hrn. Petruschewsky erlangt.

Was nun letztere Instrumente mit Fühlhebeln betrifft, zu denen auch der Apparat gehört, mittelst dessen Laplace und Lavoisier die Ausdehnung verschiedener Metalle bestimmten, so möchte es schwer seyn darüber zu entscheiden, ob auch in demjenigen Falle, dafs unsere oben ausgesprochenen Zweifel gegen die Zuverlässigkeit des von Hrn. Petruschewsky angegebenen Apparates völlig unbegründet wären, dieser letztere wirklich durch »seine Genauigkeit und Empfindlichkeit«, wie es Hr. Petruschewsky scheint, »alle bis jetzt bekannten Instrumente dieser Art übertreffen mufs.« Es kann wohl solche Instrumente geben, die als bekannt angesehen werden müssen, und deren Beschreibung nicht gerade in Jedermanns Hände gekommen ist. So ist mir z. B. nie eine Beschreibung des Steinheil'schen Sphärometers mit Fühlhebel zu Gesicht gekommen, obgleich durch die Güte des Hrn. Steinheil das physikalische Kabinet der Universität Kasan schon im Jahre 1841 in Besitz eines solchen Instruments gelangte, und ich dasselbe öfter gebraucht habe. Es hat mir immer geschienen, dafs mit einem gut construirten Instrumente dieser Art es wenig Geschicklichkeit erfordert, Messungen vorzunehmen, die bis auf 0,001 Millim. untereinander übereinstimmen. Ein anderes Instrument ähnlicher Art, von dem mir ebenfalls keine Beschreibung zu Gesicht gekommen ist, sahe ich vor 29 Jahren bei einem Berliner Mechaniker, dessen Namen ich mich nicht erinnere, und der es Leptometer nannte. Dasselbe war zur Messung der Dicke von Goldplättchen bestimmt, wie sie die Vergolder brauchen, und schien seinem Zweck sehr zu entsprechen. Ein vertical stehender Fühlhebel, dessen unterer kürzerer Theil eine geringe Ueberschwere über

den längeren Zeiger hatte, und einen kleinen Kreisbogen bildete, streifte mit diesem auf eine polirte Glasplatte. Wurde auf letztere ein Goldblättchen gelegt, so gab der Fühlhebel einen starken Ausschlag. Zur genaueren Able- sung und Schätzung der kleineren Theile der Scale be- bewegte sich um einen über der Axe des Fühlhebels befind- lichen besonderen Zapfen eine kleine Alhidade, die ein klei- nes Vergrößerungsglas trug. Dieser Apparat gab mir Ver- anlassung, daß ich mir, als ich noch nicht im Besitz eines Sphärometers war, einst folgenden Apparat zeitweilig her- stellte. Aus einer Ertel'schen Kreistheilmaschine entlehnte ich einen Fühlhebel, und liefs an dessen messingener Grund- platte eine kleine geschliffene Glasplatte so anbringen, daß der Fühlhebel durch eine scharfe Feder leicht gegen die- selbe gedrückt wurde. Ferner entfernte ich aus einem Gam- bey'schen Instrument zur Beobachtung der täglichen Va- riation der Magnetnadel von bekannter Construction, wie selbige vor Einführung der Spiegelapparate gebräuchlich war, die Nadel und das sie umgebende Kästchen, und liefs auf die Marmorplatte den Fühlhebel mit weichem Wachskitt so aufkitten, daß Theilung und Index des Fühlhebels durch das Mikroskop beobachtet werden konnten, und daß die durch den Nullpunkt und die Axe des Fühlhebels gehende Linie möglichst nahe senkrecht auf die Richtung der Ver- schiebung des Mikroskops war. Ich bin nun der Ansicht, man könne dieses Instrument so abändern, daß man die geschliffene Platte, gegen welche der Fühlhebel in der Ruhe angedrückt wird, durch eine feine Mikrometerschraube mit den nöthigen Theilungen, nach Art der Tischmikrometer der Mikroskope, verstellbar macht; versieht man nun das Mikroskop mit einem Ocularmikrometer, so wird man auch noch sehr geringe Veränderungen in der Lage des Fühlhe- bels messen können, besonders wenn derselbe mit einer sehr feinen z. B. auf Glas gravirten Indexlinie versehen ist. Ein solches Instrument wird jedenfalls nicht complicirter und ist für einen Künstler leichter herzustellen als ein Mikro- meter nach der Idee des Hrn. Petruschewsky, wenn

letzteres einigermassen genügen soll, und hat vor letzterer den Vortheil einer möglichen ausgedehntern Anwendung, indem es nicht nur die Messung der Veränderung einer gewissen kleinen Dimension, sondern auch die Bestimmung dieser Dimension selbst gewährt, und wie man leicht sieht, sogar mit mehrfacher Controle. Bei guter Ausführung und passenden Verhältnissen der Theile würde ein solcher Fühlhebelapparat dem Mikrometer des Hrn. Petruschewsky gewiss nicht nachstehen, und letzteres auch im Preise nicht übertreffen, denn ein auch nur einigermassen vollkommen ausgeführtes Instrument letzterer Art muß immer ein sehr theurer Apparat seyn. Bei der Construction solcher feiner Mefsapparate kommt es selbstverständlich auch mit auf den besonderen Zweck an, für welchen der Apparat in Anwendung kommen soll. So kann man z. B. die Einrichtung treffen, daß das mit Ocular-Mikrometer versehene Mikroskop unbeweglich steht, oder auch, wie bei dem oben erwähnten Leptometer, es an einer Alhidade befestigen, die sich um eine Axe dreht, welche senkrecht über der Axe des Fühlhebels liegt, und dabei die Einrichtung treffen, daß diese Alhidade wie bei den Winkelmefsinstrumenten an einem kleinen Kreisbogen geklemmt und mit Hülfe einer Schraube fein verschoben werden kann. Handelt es sich nun darum die Dicke sehr dünner Plättchen mit großer Genauigkeit zu messen, so kann jedes gute Mikroskop, das eine möglichst feste Bauart hat, und mit einem Ocular-Mikrometer versehen ist, zur Einrichtung eines Mikrometers benutzt werden. Zu diesem Ende würde man auf der obern Platte eines Schlittentischchens, welches mit einer Mikrometerschraube versehen ist, einen kleinen Fühlhebel anbringen, so daß die auf ein halbdurchsichtiges Plättchen eingerissene Indexlinie desselben über der Lichtöffnung des Schlittentischchens befindlich wäre und leicht in das Gesichtsfeld gebracht werden könnte, und daß der Fühlhebel senkrecht auf der Schraube sey. Vergrößerte hier der Fühlhebel nur fünf Mal, das Mikroskop dagegen 200 Mal, so würde man ebenfalls eine 100 malige Vergrößerung der Dicke des zu

messenden Plättchens haben. Aus dem Vorhergehenden leuchtet ein, wie man auch eine Linear-Theil-Maschine mittelst Fühlhebel und Mikroskop zu einem Mikrometer einrichten kann. Dafs es aber bei allen solchen Apparaten nicht nur von der möglichst sorgfältigen Ausführung von Seiten des Künstlers, sondern auch von der Geschicklichkeit des Beobachters abhängt, was mit ihnen practisch wirklich geleistet werden kann, braucht kaum erwähnt zu werden.

## VI. *Ueber scheinbare Elektricitätsentwicklung durch chemische Processe; von F. C. Henrici.*

### I.

Kürzlich hat Hr. Wüllner (Ann. CIX, 94) einige von ihm ausgeführte galvanische Versuche beschrieben und aus deren Ergebnissen den Schluß gezogen, dafs die beobachteten galvanischen Ströme nur die Folge der in dem geschlossenen Bogen erzeugten chemischen Processe seyn könnten. Da ich mit Versuchen dieser Art mich ausnehmend viel beschäftigt habe, aber niemals zu einem solchen Schluß gekommen bin, so war eine Wiederholung der fraglichen Versuche von Interesse für mich.

Im voraus erlaube ich mir zu bemerken, dafs ich mit Hrn. Wüllner ganz einverstanden bin, dafs zu jeder Erregung von Elektricität eine Störung des molecularen Gleichgewichts der Körper unbedingt erforderlich sey. Aber im Sinne der Contacthypothese wird man annehmen, dafs eine solche Gleichgewichtsstörung nicht eine Aufhebung des chemischen Zusammenhangs bewirken dürfe, sondern vielmehr nur moleculare Verschiebungen, welche schwingende Atombewegungen zu erzeugen, oder in vorhandenen Störungen zu bewirken vermögen, deren Fortpflanzung in darge-



botenen Leitern die elektrischen Ströme sind. Dafs solche moleculare Gleichgewichtsstörungen bei der Berührung heterogener Körper eintreten müssen, wird Niemand bezweifeln wollen, und für die Erklärung der unerschöpflichen Dauer solcher Wirkungen wird es nur der Erwägung bedürfen, dafs an eine absolute Ruhe der Körperatome nicht gedacht werden kann (schon die Wärmeausstrahlung der Körper fordert die Annahme thermischer Atomenschwingungen bei jeder Temperatur), und dafs daher eine fortdauernde Störung der vorhandenen Atombewegungen als nächste Wirkung der Berührung heterogener Körper und als Ursache der bei dieser stattfindenden Elektricitäts-erregung anzusehen ist.

Was nun Hrn. Wüllners Versuchsergebnisse betrifft, so mufs die beobachtete Wirkung ( $5^{\circ}$  bis  $8^{\circ}$  Ablenkung des astatischen Nadelpaares eines Galvanometers von 4000 Windungen) als ein solches Minimum angesehen werden, dafs es hinsichtlich des Stromes der hydroelektrischen Ketten gar keine Bedeutung hätte, welche ihm Hr. Wüllner denn auch nicht beilegt, sondern darin überhaupt nur einen Fall von durch chemische Action bewirkter Elektricitäts-erregung zu erkennen glaubt. Hinsichtlich der Form dieser Versuche gestehe ich, dafs ich mir überhaupt nicht denken kann, dafs irgend welche chemische Processe, die in einer in einen galvanischen Bogen eingeschalteten Flüssigkeitszelle hervorgerufen werden, elektrische Ströme sollten erzeugen können, *vorausgesetzt, dafs dabei die Flüssigkeit in der Umgebung der Elektroden völlig unverändert bleibt*. Diese Bedingung aber war in Hrn. Wüllner's Versuchen in der That nicht erfüllt.

Die zur Wiederholung derselben von mir benutzte Einrichtung entsprach dem von Hrn. Wüllner beschriebenen complicirten Apparate auf die einfachste Weise; bei allen galvanischen Versuchen, welche zu Untersuchungen über die eigentliche Ursache der auftretenden Wirkungen dienen sollen, halte ich überhaupt möglichste Einfachheit der zu gebrauchenden Hülfsmittel für äufserst wichtig. Eine Glas-

röhre von ungefähr 15 Centim. Länge und 1,5 Centim. Weite wurde senkrecht aufgestellt; sie war unten durch einen Kork geschlossen, durch welchen ein Platindraht geschoben war, so daß er etwa 1 Centim. innen vorragte. Auf dieses vorragende Ende war ein dasselbe ganz umhüllender und die Glasröhre ausfüllender Cylinder von Hollundermark und ein eben solcher nur dünnerer auf das Ende eines zweiten oben einzusenkenen Platindrahts geschoben. Die Glasröhre wurde dann mit schwefelsaurem Wasser gefüllt und beide (zuvor sorgfältig gereinigten) Platindrähte wurden mit einem Multiplicator von etwa 1430 Windungen mittelst eines Commutators verbunden, dessen federnde Einrichtung möglichst rasche Schließungen (und Wechsel) des galvanischen Bogens gestattet. Zur Beurtheilung der Empfindlichkeit meines Multiplicators bemerke ich, daß die Ablenkung des astatischen Nadelpaares, mit der Stromrichtung von oben nach unten in der Glasröhre,  $22^\circ$  betrug, als ein feiner Kupferdraht, oben eingesenkt und die Verbindung hergestellt worden war. Nachdem sodann der obere Platindraht mit seiner Markhülle an seinen Platz eingesetzt worden und beide Platindrähte sich gut homogen erwiesen, wurden einige Zinkstückchen in die Glasröhre gebracht, welche alsbald ein lebhaftes Aufsteigen feiner Ströme von Wasserstoffgas bewirkten. Dabei zeigte sich folgendes:

- 1) Zuerst war eine Ablenkung der Multiplicatornadel nicht wahrzunehmen; erst allmählich trat eine solche ein und betrug nach einiger Zeit z. B.  $10^\circ$  mit einer Stromrichtung *von oben nach unten* in der Glasröhre (wie bei dem zuvor gebrauchten Kupferdrahte), also der Gasströmung entgegengesetzt;
- 2) Nach längerer Zeit, als die Gasströmung im Erlöschen war, erfolgte bei neuer Schließung der geöffnet gewesenen Kette eine Ablenkung von über  $50^\circ$  und nach einer Stunde unter gleichen Umständen eine solche von  $47^\circ$  nach gänzlich längst erloschener Gasentwicklung. Diese Thatsachen lassen den Ursprung

der beobachteten elektrischen Ströme bereits unzweideutig erkennen; sie können nur die Folge einer Polarisirung des oberen Platindrahts durch den entwickelten und rasch aufsteigenden Wasserstoff gewesen seyn, gegen welche der untere Draht (wie in Hrn. Wüllner's Versuchen) ungleich mehr geschützt war. Diese Deutung entspricht der beobachteten Stromrichtung und wird dadurch bestätigt,

- 3) dafs, nachdem der obere Platindraht aus der Flüssigkeit gehoben worden und eine Stunde lang abdunstend an der Luft gelegen hatte, bei Wiedereinsetzung desselben und Schließung der Kette eine Bewegung der Nadel von  $12^\circ$  in *umgekehrter Richtung* erfolgte, ein Zeichen, dafs der entwickelte Wasserstoff allmählich in geringerem Maafse auch den unteren Platindraht erreicht hatte. Hier wurde derselbe dann durch die umhüllenden Markzellen so fest gehalten, dafs nach 18 Stunden, als die andere in der Glasröhre befindliche Flüssigkeit bereits völlig frei von Wasserstoff seyn mußte, die negative Ablenkung sogar auf  $30^\circ$  stieg. Alsdann aber
- 4) der obere Draht *ohne Markhülle* in die Flüssigkeit gesenkt und *neben* demselben ein kleiner Zinkstreifen eingehängt wurde, welcher nur eine geringe Wasserzersetzung noch bewirkte, verminderte sich die negative Ablenkung fortwährend und bei einer Schließung des Bogens nach einer Stunde hetrug die positive Ablenkung bereits wieder  $25^\circ$ . Auch trat diese sofort ein, wenn der obere Platindraht in die bereits mit Wasserstoff beladene Flüssigkeit eingesenkt wurde. Uebrigens ist es für den angegebenen Erfolg ganz unnöthig, den Wasserstoff durch eine chemische Action in der Flüssigkeitszelle zu erzeugen; er kann auch von außen beliebig zugeführt werden.

Um hinsichtlich der Wirkung des durch die Wasserzersetzung frei werdenden Wasserstoffs keine Ungewissheit übrig zu lassen, brachte ich neben dem oberen Ende der

Glasröhre ein kleines Glasgefäß an, füllte beide mit demselben schwefelsauren Wasser, verband beide gesonderte Flüssigkeiten durch einen Streifen von Leinen und stellte den oberen Platindraht in die Flüssigkeit des Nebengefäßes, bei welcher Einrichtung dieser Draht der Einwirkung einer Wasserzersetzung in der Röhre offenbar gänzlich entzogen war. Als ich darauf, bei geschlossenem Bogen, ein Stück Zink in die Röhre hinabfallen liefs, entstand wohl eine lebhafte Gasentwicklung, aber die Nadel blieb unbeweglich. Erst nach Verlauf einer Stunde etwa wurde eine kleine Bewegung derselben sichtbar, aber von *negativer* Richtung, eine einfache Folge davon, daß *jetzt nur der untere* Platindraht eine geringere Polarisation erlitten hatte; die Ablenkung nahm allmählich zu und betrug nach gänzlicher Verzehung des Zinks  $34^{\circ}$ , am andern Morgen noch  $20^{\circ}$ . Um auch diese Wirkung zu entfernen, wurde durch den Kork am Boden der Glasröhre statt des Platindrachts ein etwa 4 Zoll langes rundes Stäbchen von Weidenholz geschoben und gut durchnäßt mit seinem unteren Ende in ein Gefäß mit gesäuertem Wasser gestellt, in welches auch der untere Platindraht eingesenkt wurde. Bei dieser Einrichtung waren beide Drähte der polarisirenden Wirkung des in der Röhre durch Zink entwickelten Wasserstoffs entzogen und demgemäß blieb auch jede Bewegung der Multiplicatornadel aus.

Hr. Wüllner giebt eine der von mir beobachteten entgegengesetzte Stromrichtung an. Sollte dieß nicht auf einem Versehen beruhen? In meinen Versuchen, welche in der Form der Ausführung doch wesentlich mit Hrn. Wüllner's Versuchen übereinstimmen, fand die angegebene Stromrichtung unzweifelhaft statt.

Hr. Wüllner hat auch bei der Auflösung von Kreide galvanische Ströme beobachtet, was mir nicht gelungen ist. Als ich *nach gänzlich erneuerter Zusammensetzung des Apparats* den Bogen schloß und sodann Kreidestückchen in die saure Flüssigkeit brachte, entstanden zwar leichte Ströme von Kohlensäure in derselben, aber die Nadel blieb völlig

unbeweglich, auch dann, als durch Stückchen von kohlen-saurem Natron ein lebhaftes Aufschäumen in der Flüssigkeit bewirkt wurde. Vermuthlich war in Hrn. Wüllner's Versuchen mit Kreide etc. die Flüssigkeit in der oberen Zelle seines Apparates (welche, wie es scheint, nicht erneuert wurde) noch reichlich mit Wasserstoff beladen.

Nach sorgfältigster Prüfung der Erscheinungen muß ich mich noch immer zu der Ueberzeugung bekennen,

»dafs bisjetzt eine Elektricitätsentwicklung durch chemische Processe *als solche* noch durch keinen Versuch erwiesen ist, während die elektrische Wirkung des Contacts durch eine grofse Zahl unzweideutiger Versuche überzeugend dargethan ist.«

Ich möchte bei dieser Gelegenheit an folgenden vorlängst von mir beschriebenen einfachen Versuch erinnern. Wenn man einen Zinkdraht und einen Eisendraht (sie mögen glänzend polirt seyn) hinreichend entfernt von einander in eine wässrige Flüssigkeit z. B. destillirtes Wasser taucht und durch einen Multiplicator verbindet, so erhält man die bekannte Stromrichtung, obgleich nicht anzugeben ist, an welchem der beiden Drähte die chemische Wirkung die stärkere ist. Dafs sie an beiden in gleicher Art stattfindet, giebt ihr Geruch nach Wasserstoff zu erkennen, wenn man sie aus der Flüssigkeit nimmt und allenfalls schwach zwischen den Fingern reibt. Läßt man nun aber unmittelbar neben dem Eisendraht einige Tröpfchen Säure einsinken, so zeigt die sofort an diesem eintretende Wasserzersetzung, dafs daselbst die Intensität der chemischen Wirkung unverkennbar ausnehmend überwiegt. Dennoch bleibt die Stromrichtung unverändert und die Ablenkung der Multiplicatornadel nimmt, wegen der Vergrößerung der Flüssigkeit, in der vorhandenen Richtung sogar noch zu. Bei Ketten aus Zinn oder Blei und Eisen ist im gesäuerten Wasser das Uebergewicht in der Intensität der chemischen Wirkung unzweifelhaft am Eisen, die Stromrichtung entspricht aber der zwischen den Metallen vorhandenen Contactwirkung.

Alle Metalle, welche in einer Flüssigkeit eine wenn auch noch so schwache Wasserzersetzung bewirken, werden eben dadurch *negativ* elektrisch, die Flüssigkeit *positiv*; dieses ist aber (wie ich früher hinreichend dargethan habe) nicht im geringsten als eine unmittelbare Folge der chemischen Action anzusehen, sondern nur die Wirkung des frei werdenden Wasserstoffs mit den fraglichen Metallen. Wenn man von zwei gleichartigen Metalldrähten dieser Art den einen mit einem feinen, die Elektrizitätsleitung nicht, wohl aber die chemische Wirkung (wenn auch nur auf kurze Zeit) verhindernden Ueberzuge versieht, so ist, beim Einsenken beider (nach hergestellter Verbindung mit dem Multiplicator) in die Flüssigkeit die Richtung der auftretenden elektrischen Strömung stets von dem freien Drahte unmittelbar in die Flüssigkeit. Versieht man zwei *ungleichartige* Metalldrähte oder gerade nur den *positiveren* von beiden (z. B. den Zinkdraht im obigen Versuche) mit solchen Ueberzügen, so zeigt die Multiplicatornadel unfehlbar stets eine der Contactwirkung entsprechende Stromrichtung an, wenn die Drähte vor ihrer Einsenkung in eine Leitflüssigkeit mit dem Multiplicator verbunden wurden oder auch wenn zuerst der negativere freie und erst nach diesem der positivere überzogene Draht eingesenkt wird, was am überzeugendsten seyn wird. Bei solchen Versuchen leistet eine Vorrichtung mit zwei (nach Belieben einzeln oder verbunden in senkrechter Richtung zu bewegendem) Schiebern gute Dienste. Einen Ueberzug von der erwähnten Beschaffenheit erhält man, wenn man einen Draht in rectificirten Terpentinöl oder in eine Lösung von Guttapercha in Chloroform oder in eine Collodiumlösung taucht, langsam herauszieht und an der Luft abtrocknen lässt <sup>1)</sup>.

Nach allem, was ich im vorigen ausgeführt habe, wird die Bemerkung fast überflüssig erscheinen, dass man bei

- 1) Es mögen sich noch manche Flüssigkeiten auffinden lassen, welche beim Verdunsten solche feine Ueberzüge zurücklassen. Die angegebenen Ueberzüge zeigen die Farben dünner Blättchen.

allen feineren galvanischen Versuchen gegen die Wirkungen freien Wasserstoffs nicht genug auf seiner Hut seyn kann. Ich habe früher bereits bemerkt, daß zwei mit einem empfindlichen Multiplicator verbundene Platindrähte das empfindlichste Prüfmittel für freien in einer Flüssigkeit enthaltenen Wasserstoff darbieten. Selbst in Gasen wird man dessen Gegenwart dadurch entdecken können.

## II.

Durch eine früher mitgetheilte Reihe von Versuchen (Ann. CIV, 454) glaubte Hr. Wüllner eine bei der Lösung von Salzen entstehende Elektricitätsentwicklung nachzuweisen.

Wird die ebene Oberfläche eines Salzes mit reinem Wasser in Berührung gebracht, so ist anzunehmen, daß an den beiderseitigen Berührungsflächen eine schwache elektrische Spannungsdifferenz entstehen wird, welche jedoch, da feste Salze Nichtleiter sind, die an ihnen haftende freie Elektricität also nicht abfließen kann, durch kein bekanntes Mittel wahrnehmbar gemacht zu werden vermag. Wenn nun das Salz ein lösliches ist, so dringen (weil dann die gegenseitige Anziehung zwischen den Wassertheilchen und Salztheilchen die cohäsive Anziehung der letzteren überwiegt) die Wassertheilchen in die Zwischenräume der Salzatome ein, trennen sie von einander und führen sie mit sich fort. Auch bei diesem Vorgange bietet sich für die bei der ersten Berührung etwa entbundenen Elektricitäten zu einem gesonderten Abfließen keine Möglichkeit. Es muß daher für unmöglich gehalten werden, daß durch den Proceß der Lösung von Salzen eine der Beobachtung zugängliche Entwicklung freier Elektricität bewirkt werden könne. Die von Hrn. Wüllner wirklich beobachtete Elektricitätsentwicklung kann daher nicht durch den Proceß der Lösung von Salzen entstanden seyn. Es bleibt also nur die Frage, ob sie durch die Diffusion der zunächst sich bildenden concentrirten Lösung im reinen Wasser bewirkt seyn oder ob sie etwa einen andern Ursprung gehabt haben möge?

Nun gestehe ich offen, dafs ich mir nicht klar zu machen vermag, wie in Hrn. Wüllner's Apparate eine elektrische Wirkung der Diffusion sich herausstellen konnte, da noch andere Elektrizitätsquellen darin vorhanden waren und es auch auffallend erscheinen mufs, dafs die von Hrn. Wüllner beobachteten Ablenkungen nur allmählich eintraten. Jedenfalls mufsten die beiden kupfernen Elektroden sehr bald mit ungleichen Flüssigkeiten in Berührung kommen: auf die untere senkte sich fortwährend die entstehende Salzlösung herab, während die obere vorläufig in Berührung mit reinem Wasser blieb. Diesem Umstande legt Hr. Wüllner ohne Zweifel zu wenig Gewicht bei.

Ich mufs hierbei besonders darauf aufmerksam machen, dafs Hr. Wüllner Elektroden von Kupfer gebrauchte. Durch die zahlreichsten Erfahrungen habe ich mich nämlich überzeugt, dafs man bei feineren galvanischen Versuchen mit Elektroden von oxydablen Metallen niemals zu überzeugenden reinen Resultaten gelangt. Hat man auch eine gewisse Homogenität derselben mit Mühe erreicht, so ist sie doch von keiner Dauer; durch unberechenbare Vorgänge wird sie wieder zerstört. Ich bin daher immer wieder zum Platin zurückgekehrt und ziehe die Drahtform desselben (wie auch anderer Metalle bei Versuchen der fraglichen Art) vor, weil Drähte sich am leichtesten und raschesten gründlich reinigen lassen<sup>1)</sup>, worauf alles ankommt.

Als eine andere unerläßliche Bedingung sehe ich es an, dafs bei Versuchen, wie die in Rede stehenden sind, beide Elektroden von gleich beschaffenen Flüssigkeiten umgeben seyen und wenigstens längere Zeit hindurch bleiben, was in Hrn. Wüllner's Versuchen nicht der Fall war.

Bei Erfüllung dieser Bedingungen läfst sich aber keine Einrichtung ersinnen, durch welche die Diffusion einer Salzlösung innerhalb eines galvanischen Bogens *blofs nach einer Seite hin* möglich gemacht werden könnte, was doch ge-

- 1) Abspülen derselben in reinem Wasser, Trocknen zwischen Fließpapier und Abreiben mittelst feinen mit Bimsstaub bestreuten Leders führt leicht zum Ziele.



schehen müßte, um eine vollständige Wirkung von derselben zu erhalten. Alles was sich erreichen läßt, ist, daß man nach der einen Seite Hindernisse anbringt, durch welche die Diffusion nach dieser Seite hin wenigstens beträchtlich verzögert wird, so daß eine Differenzwirkung eintritt, deren etwaige Erfolge sich beobachten lassen.

Allen diesen Erfordernissen entspricht der zu den im Vorigen mitgetheilten Versuchen gebrauchte einfache Apparat bestens; ich habe ihn daher auch zur Wiederholung der Wüllner'schen Diffusionsversuche benutzt, dabei jedoch die Vorsicht gebraucht, einen ziemlich langen, eng anschließenden Pfropfen von Hollundermark auf den unteren Platindraht in der Glasröhre hinabzuschieben, durch welchen die Diffusion der darauf zu legenden Salze nach unten gewiß wirksamst verzögert wurde, während sie nach oben unbehindert war. Als Lösungsmittel gebrauchte ich destillirtes Wasser mit einem Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure (zur Verbesserung der Leitung).

Nachdem alles gehörig vorbereitet war, wurde der galvanische Bogen geschlossen, wobei die beiden Platindrähte sich gut homogen zeigten. Sodann liefs ich einige Stückchen Kochsalz in die Röhre hinabfallen, welche, auf dem Markboden angekommen, sofort sich zu lösen begannen. Bei diesem Vorgange zeigte die Multiplicatornadel *nicht die allergeringste Bewegung*, weder anfangs noch später. Nach Verlauf einiger Zeit fügte ich einige Stückchen doppelt schwefelsauren Kalis, dann später Stücke von Eisenvitriol und wieder Stücke von doppeltchromsaurem Kali hinzu, so daß allmählich die verschiedenartigsten Salze nicht nur in Lösung und Diffusion übergingen, sondern unter ihnen auch chemische Wirkungen eintreten mußten. Durch alle diese Vorgänge wurde die Multiplicatornadel *nicht im geringsten afficirt*. Die allmählich eintretende gesättigt gelbe Farbe der Lösung (von dem entstehenden Eisenchlorid herführend) liefs deren ungehinderte Verbreitung nach oben und ihr fast ganz gehindertes Eindringen nach unten sehr deutlich erkennen. Ich liefs nun alles ruhig stehen und

sah von Zeit zu Zeit nach, ob irgend eine Spur elektrischer Strömung wahrzunehmen wäre, habe eine solche aber noch nach 24 Stunden nicht entdecken können, obgleich ich dabei jedesmal meinen federnden Commutator in Anwendung brachte. An eine Elektrizitätsentwicklung durch Diffusion concentrirter Salzlösungen vermag ich hiernach nicht zu glauben.

Was die bei der Berührung oxydabler Metalle mit Flüssigkeiten eintretende Elektrizitätsentwicklung betrifft, so ist es ganz unmöglich, dafür allgemeinere Kategorien aufzustellen. Die bedeutende Rolle, welche der etwa frei werdende Wasserstoff dabei spielt, habe ich im Vorigen bereits hinlänglich erörtert. Eine andere einflussreiche Wirkung tritt ein, wenn ein Metall sich chemisch oder elektrisch mit Oxyd belegt. Ist dieses Oxyd in einer gegebenen Flüssigkeit nicht löslich und bildet es an dem Metalle ein zusammenhängendes einigermaßen leitendes Häutchen, so tritt die zwischen ihm und dem Metalle erfolgende Contactwirkung zu den bereits vorhandenen elektromotorischen Wirkungen hinzu und kann, bei elektromotorisch wenig verschiedenen Metallen, sogar eine Umkehrung der normalen Stromrichtung zur Folge haben. Dieß ist z. B. der Fall, wenn man oxydirtes Zink mit Cadmium oder Aluminium <sup>1)</sup> in Lösungen von kohlensauren oder ätzenden Alkalien zu einer Kette verbindet; es erfolgt ein anomaler Strom von kürzerer oder längerer Dauer, je nach der Dicke der am Zink haftenden Oxydhaut und der Concentration der Lösung. Mit reinem Zink erhält man nur die normale Stromrichtung.

Tritt eine secundäre Wirkung allmählich ein, so hat man anfangs die normale Stromrichtung, welche dann aber bald in die entgegengesetzte übergeht. So verhält es sich bei der (früher von mir untersuchten) Kupfer-Wismuth-

1) Das Aluminium ist keineswegs, wie man es dem Erdmetalle zutrauen sollte, ein besonders positives Metall; nach meinen Versuchen steht es in reinem und gesäuertem Wasser und in kohlensaurer Natronlösung zwischen Cadmium und Zinn in der elektromotorischen Reihe.

kette in gesäuertem Wasser; beim Einsenken dieser Metalle tritt zunächst die normale Stromrichtung auf, geht aber, in Folge des am Kupfer entbundenen Wasserstoff, alsbald in die entgegengesetzte über. Das Kupfer gehört zu den das Wasser schwach zersetzenden Metallen (Ann. LXXIX, S. 568).

Wenn der durch chemische oder elektrische Wirkung am Metalle entstandene Ueberzug *nicht* leitend ist, so hört die elektrische Strömung mehr oder weniger rasch auf. Dieses ist der Fall bei der früher viel besprochenen von Faraday bemerklich gemachten Combination von Eisen und Platin in Schwefelkaliumlösung, bei welcher die elektrische Unthätigkeit nach Ohm's Versuchen durch einen am Eisen äußerst rasch entstehenden Ueberzug von nicht-leitendem Schwefeleisen bewirkt wird. Demgemäss erhält man bei dieser Combination eine normale Stromrichtung, wenn man das Eisen innerhalb der Flüssigkeit bei geschlossener Kette mit einem scharfen Glasstückchen schabt (Ohm), oder auch wenn man es vor dem Einsenken mit einem feinen Ueberzuge versieht.

Erscheinungen der hier besprochenen Art können aber auch aus einer von einem Metalle ausgeübten sogenannten katalytischen Wirkung entspringen. So habe ich früher (bei Gelegenheit der Beschäftigung mit Faraday's unthätiger Kette) gefunden, daß reines Platin in Berührung mit Schwefelkaliumlösung eine Wasserzersetzung in derselben dadurch veranlaßt, daß es aus der Lösung an seiner Oberfläche Schwefel ausscheidet. Taucht man nämlich einen reinen Platindraht in Schwefelkaliumlösung, spült ihn in reinem Wasser ab und prüft ihn dann galvanisch mit einem andern frisch gereinigten Platindraht in schwach gesäuertem Wasser, so erfolgt eine Ablenkung der Galvanometernadel im Sinne des an dem ersten haftenden Wasserstoffs. Ohne Zweifel ist die Bindung des Kaliums im Schwefelkalium nur schwach (schon die atmosphärische Kohlensäure löst sie); beim Lösen desselben in Wasser muß

nothwendig eine kräftige Anziehung zwischen dem schwach gebundenen Kalium und dem Sauerstoff des Wassers eintreten, welche nur einer geringen Unterstützung bedarf, um die Verbindung des letztern mit dem Wasserstoff aufzuheben, und diese Unterstützung wird durch die Gegenwart des Platins geboten, dessen Wirkung entweder in einer Anziehung des Schwefels, oder in einer bloßen Verdichtung der Lösung an seiner Oberfläche oder in beiden bestehen wird.

Diese Bemerkungen werden genügend erkennen lassen, wie einflussreich bei galvanischen Erscheinungen das Hinzukommen fremdartiger Wirkungen seyn und dafs es nicht gelingen kann, für die elektromotorischen Wirkungen bei der Berührung der Metalle mit verschiedenen Flüssigkeiten allgemeine Kategorien aufzufinden.

Ein nicht uninteressantes Beispiel zu dieser Aussage liefert unter andern die galvanische Verbindung der Lösungen von doppelt schwefelsaurem und doppelt chromsaurem Kali mit Zink oder Zinn oder Eisen oder Kupfer etc. Alle diese Metalle werden von dem doppelt schwefelsauren Kali stark angegriffen (Zink und Eisen entbinden in der Lösung Wasserstoffgas), von dem doppelt chromsauren Kali dagegen nicht; letztes wirkt daher auf sie seiner Stelle in der elektromotorischen Reihe entsprechend, *positiv* erregend, das doppelt schwefelsaure Kali dagegen *negativ* erregend, im Widerspruch mit seiner Stelle in der elektromotorischen Reihe durch die secundäre Wirkung des frei werdenden Wasserstoffs. Beide Wirkungen unterstützen einander; wenn man also die beiden die Lösungen enthaltenden Gefäße durch Leinenstreifen oder Bügel von weichem Holze (wodurch die Mischung der Flüssigkeiten wirksam verhindert wird, wenn sie vorher mit destillirtem Wasser benetzt wurden) verbindet und dann je zwei Drähte von einem der genannten Metalle in sie einsenkt, so erhält man recht ansehnliche Ablenkungen der Galvanometernadel in dem entsprechenden Sinne. Solche Erfolge sind unschwer vorher zu sehen, wenn man die eintretenden

Einzelwirkungen kennt, deren Ermittlung durch die im Vorigen angegebenen Hilfsmittel ausnehmend erleichtert wird.

## VII. *Ueber eine neue Interferenzerscheinung dicker Platten; von Dr. Paul Zech.*

Wenn man zwei gleich dicke planparallele Glasplatten unter einem kleinen Winkel zusammenstellt und zwischen dieselben ungefähr in der Richtung der Kante des Winkels hindurchsieht gegen eine helle Fläche, so beobachtet man Interferenzstreifen, deren Erscheinung sogleich an die zweier gekreuzten Gypsplatten im Polarisationsmikroskop erinnert. Die Erklärung dieser Erscheinung, die ich zuerst bei Prof. Reusch in Tübingen sah, ist Gegenstand dieses Aufsatzes.

Im Band 109 dieser Annalen S. 70 habe ich Formeln aufgestellt für die Intensität des an einer planparallelen Platte reflectirten Lichts. Diese Formeln wurden durch Betrachtung einer einfallenden, gebrochenen und reflectirten Welle gefunden, jeder der unendlich vielen einfallenden Strahlen giebt unendlich viele reflectirte Strahlen, nämlich keinmal oder einmal oder zweimal u. s. w. an der zweiten Gränzfläche reflectirte; die Resultante aller diesen Strahlen zugehörigen Schwingungen ist die der reflectirten Wellenebene zugehörige Schwingung. Daraus folgt, daß in jenen Formeln unmittelbar die Erscheinungen der Interferenz liegen. Bisher wurde die Interferenz bei dünnen Platten in reflectirtem Licht in der Art behandelt, daß man nur den keinmal und den einmal an der zweiten Gränzfläche reflectirten Strahl betrachtete und ihren Gangunterschied bestimmte. Dunkelheit entsteht, so oft

$$d \cos \alpha' = k \frac{\lambda'}{2}$$

wobei  $d$  die Dicke der Platte,  $\alpha'$  der Brechungswinkel,  $k$  eine beliebige ganze Zahl und  $\lambda'$  die Wellenlänge des betrachteten homogenen Lichts für Glas.

Diese Formel ergibt sich aus beiden Theorien und man kann sich leicht Rechenschaft geben, warum sie gültig bleibt auch wenn man die innen vielfach reflectirten Strahlen noch hereinzieht. Einmal nämlich ist die Intensität dieser vielfach reflectirten Strahlen sehr gering und zweitens, wenn man einen  $r$  mal und einen anderen  $s$  mal im Innern reflectirten Strahl betrachtete, so ist der Gangunterschied:

$$2(s - r)d \cos \alpha'$$

also Dunkelheit, so oft:

$$d \cos \alpha' = k \frac{\lambda'}{2(s - r)}$$

Bei dem Newton'schen Versuch erhält man also durch die Interferenz dieser zwei Strahlen viel mehr dunkle Ringe, aber immer fällt der  $(s - r)$ te Ring zusammen mit einem Ring, den die gewöhnliche Betrachtung giebt.

Aus diesen zwei Bemerkungen ergibt sich, dafs die vollständigere Betrachtung von der gewöhnlichen sich besonders in der Intensität der hellen Ringe unterscheidet, da für die ersteren in den Zwischenraum zwischen die dunkeln Hauptringe noch schwache dunkle Ringe fallen, welche die zweite vernachlässigt. Ferner sieht man, dafs, wenn es sich blofs um die Form nicht um die wechselnde Intensität der Ringe handelt, die Vernachlässigung der innen mehrmal reflectirten Strahlen gestattet ist.

Ich gehe nun zur Erklärung der angeführten Erscheinung. Es falle auf die erste Glasplatte ein Lichtstrahl  $A$ , er giebt zwei reflectirte  $B$  und  $C$ , der erste keinmal, der zweite einmal innen reflectirt; diese zwei Strahlen fallen auf die zweite Platte und geben vier reflectirte Strahlen. Verfolgt man die umgekehrte Richtung, so geben diese vier Strahlen als einfallende gedacht den einzigen  $A$  und interferiren, wenn der Gangunterschied nicht grofs ist. Da die Platten dick sind und nahezu parallel, so können Strahlen nur interferiren, wenn sie dieselbe Zahl von Reflexion er-

litten haben, also nur der Strahl  $D$ , durch Reflexion von  $B$  im Innern der zweiten Platte, und der Strahl  $E$ , durch Reflexion von  $C$  an der Vorderfläche der zweiten Platte entstanden.

Der Gangunterschied der Strahlen  $B$  und  $C$  ist nun nach den obigen Bezeichnungen:

$$2 d \cos \alpha'$$

der Gangunterschied der durch die zweite Platte hervor-  
gebracht wird, ist:

$$2 d \cos \alpha'_0$$

wenn  $\alpha'_0$ , der neue Brechungswinkel, der nicht viel verschieden ist von  $\alpha'$ , da die Platten nahezu parallel sind.

Folglich der Gangunterschied der Strahlen  $D$  und  $E$ :

$$2 d (\cos \alpha' - \cos \alpha'_0).$$

Für das Auge, welches in der Richtung  $A$  sieht, findet Dunkelheit statt, so oft:

$$2 d (\cos \alpha' - \cos \alpha'_0) = k \cdot \lambda.$$

Aus dieser Bedingungsgleichung ist die Form der dunkeln Linien abzuleiten.

Man nehme die Kante des Flächenwinkels der zwei Platten zur Axe der  $y$ , die Axe der  $x$  in einer Gränzebene der ersten Platte senkrecht zur Axe der  $y$ , die Axe der  $z$  senkrecht zu beiden andern. Da es sich nur um Richtungen handelt, so kann man den unter dem Winkel  $\alpha$  im Azimuth  $w$  gegen die Ebene der  $xz$  einfallenden Strahl durch den Ursprung gelegt denken: bewegt sich dann der reflectirte in den von den drei positiven Axen gebildeten Raum, so ist seine Gleichung:

$$\frac{x}{\cos w} = \frac{y}{\sin w} = \frac{z}{\cot \alpha}$$

Ist ferner die Gränzebene der zweiten Platte:

$$z = x \operatorname{tg} \mu,$$

so ist deren Normale:

$$z = -x \cot \mu$$

und der Einfallswinkel  $\alpha$ , für die zweite Platte gegeben durch:

$$\cos \alpha_1 = \sin \mu \cos w \sin \alpha - \cos \mu \cos \alpha$$

Setzt man  $\frac{nk\lambda'}{2d} = \vartheta$ , wobei  $n$  das Brechungsverhältniß ist, so hat man jetzt als Bedingungsgleichung:

$$(1). \quad \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha} - \sqrt{n^2 - 1 + (\sin \mu \cos w \sin \alpha - \cos \mu \cos \alpha)^2} = \vartheta.$$

Denkt man sich nun das Auge auf der Axe der  $y$ , so sieht es für ein constantes  $\vartheta$  eine dunkle Linie auf eine zur  $xz$  Ebene parallele Ebene projicirt. Da das Auge stets noch in der Richtung der Axe der  $y$  sieht, so kann man die Coordinaten  $x$  und  $z$  dieser dunkeln Linie ausdrücken durch:

$$(2). \quad x = f \sin \alpha \cos w \quad z = f \cos \alpha,$$

wo  $f$  die Schweite des Auges ist.

Eliminirt man aus (1) und (2) die Winkel  $\alpha$  und  $w$ , so hat man die gesuchte Linie. Bequemer ist es, die Linie auf andere zu beziehen, welche zu den Platten symmetrisch liegen. Dieß geschieht, indem man die Axen um den Winkel  $\frac{1}{2}\mu$  dreht. Sind  $\xi$  und  $\zeta$  die neuen Coordinaten, so ist:

$$\begin{aligned} x &= \xi \cos \frac{1}{2}\mu - \zeta \sin \frac{1}{2}\mu = f \sin \alpha \cos w \\ z &= \xi \sin \frac{1}{2}\mu + \zeta \cos \frac{1}{2}\mu = f \cos \alpha, \end{aligned}$$

also nach einigen Umformungen:

$$\begin{aligned} f\vartheta &= \sqrt{[(n^2 - 1)f^2 + (\xi \sin \frac{1}{2}\mu + \zeta \cos \frac{1}{2}\mu)^2]} \\ &\quad - \sqrt{[(n^2 - 1)f^2 + (\xi \sin \frac{1}{2}\mu - \zeta \cos \frac{1}{2}\mu)^2]}. \end{aligned}$$

Schafft man die Wurzeln weg, so ergibt sich endlich:

$$\begin{aligned} 16\xi^2\zeta^2\sin^2\frac{1}{2}\mu\cos^2\frac{1}{2}\mu - 4f^2\vartheta^2[(n^2 - 1)f^2 \\ + \xi^2\sin^2\frac{1}{2}\mu + \zeta^2\cos^2\frac{1}{2}\mu] + f^4\vartheta^4 = 0 \end{aligned}$$

oder

$$[4\xi^2\sin^2\frac{1}{2}\mu - f^2\vartheta^2][4\zeta^2\cos^2\frac{1}{2}\mu - f^2\vartheta^2] = 4f^4\vartheta^2(n^2 - 1)$$

und dieß ist die Gleichung der gesuchten Linien in der einfachsten Form.

Bedenkt man, daß  $f\vartheta$  stets klein ist gegen  $\xi$  und  $\zeta$ , so kann man  $f^2\vartheta^2$  in den zwei Factoren links weglassen und man hat:

$$\xi\zeta = \pm \frac{f^2\vartheta\sqrt{n^2 - 1}}{\sin\mu}$$



d. h. zwei Systeme gleichseitiger Hyperbeln, deren Asymptoten die Coordinatenaxen sind, und darin liegt der Grund der Aehnlichkeit mit der Erscheinung bei gekreuzten Gypsplatten.

Es möge mir gestattet seyn, hier noch einen Nachtrag zu meiner letzten Abhandlung im 109. Bande anzufügen, und zwar zur No. 7. Es sind nämlich in diesen Annalen Bd. 58, S. 453 Beobachtungen von Brewster über Farben dünner Plättchen erwähnt, welche ebenfalls in den Formeln 29 bis 36 enthalten sind.

1. Bei einer Wasserschicht auf Flussspath verschwinden die Ringe, wenn das einfallende Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, und der Einfallswinkel  $53^{\circ} 11'$  oder  $78^{\circ} 4'$  beträgt (S. 458). Der erste Winkel ist der Polarisationswinkel des Wassers, also hat man in den Formeln 29 bis 36:

$$\alpha' = \frac{1}{2}\pi - \alpha \text{ und } m = 45^{\circ}$$

$$\gamma - f = \gamma' \text{ und } \gamma + f_0 = -\gamma'$$

und nach Formel 32:

$$s_0 = s \frac{\cos(45+n)}{\cos(15-n)}$$

d. h. die Intensität des zurückgeworfenen Lichts ist unabhängig von  $\gamma'$  oder von der Dicke der Wasserschicht, es giebt keine farbigen Ringe. Dieses Resultat beruht darauf, daß, wenn die Wasserschicht kein Licht reflectirt, mit dem am Flussspath reflectirten Licht keine Interferenz entstehen kann.

Ebenso unterbleibt die Interferenz, wenn das Licht auf den Flussspath unter dessen Polarisationswinkel aus dem Wasser auffällt, also wenn:

$$\alpha'' = \frac{1}{2}\pi - \alpha', \text{ oder } n = 45^{\circ}.$$

Dies geschieht beim Einfallswinkel  $78^{\circ} 4'$  auf Wasser.

2. Auch bei andern Einfallswinkeln, als den Polarisationswinkeln der zwei Substanzen können die Ringe zum Verschwinden gebracht werden, indem man das Licht unter

einem bestimmten Azimuth polarisirt. Z. B. bei einer Wasserschicht auf schwarzem Glas, dessen Polarisationswinkel  $56^{\circ} 45'$  ist, erhält man keine Ringe, wenn das Licht im Azimuth  $79^{\circ}$  polarisirt unter dem Polarisationswinkel einfällt (S. 461).

Nimmt man die Intensität des einfallenden Lichts zur Einheit, so geben die Formeln 29 bis 36:

$$s_0^2 = 0,003814 \frac{\operatorname{tg}^2 \gamma'}{1 + 1,004 \operatorname{tg}^2 \gamma'}$$

$$\sigma_0^2 = 0,005789 \frac{1 + 0,2604 \operatorname{tg}^2 \gamma'}{1 + 0,8824 \operatorname{tg}^2 \gamma'}$$

Sowohl das senkrecht zur Einfallsebene als das in derselben polarisirte Licht giebt Ringe. Es ist aber für  $\operatorname{tg} \gamma' = 0$ :

$$s_0^2 = 0 \text{ und } \sigma_0^2 = 0,005789$$

für  $\operatorname{tg} \gamma' = \infty$  ist:

$$s_0^2 = 0,003799 \text{ und } \sigma_0^2 = 0,001708$$

d. h. bei dem senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Licht erhält man Ringe, deren Intensitäten 0 zum Minimum und 0,003799 zum Maximum haben, bei den in der Einfallsebene polarisirten Ringen, deren Intensitäten 0,005789 zum Maximum und 0,001708 zum Minimum haben. Diese Ringe fallen zusammen und die Gesamtintensität ( $s_0^2 + \sigma_0^2$ ) ist:

$$0,005789 \text{ für } \operatorname{tg} \gamma' = 0 \text{ und } 0,005507 \text{ für } \operatorname{tg} \gamma' = \infty,$$

d. h. es entstehen Ringe, deren Intensität zwischen 0,0058 und 0,0055 wechselt und darum für das Auge nicht bemerkbar sind.

Für einen beliebigen Einfallswinkel findet man das Azimuth, in welchem das Licht polarisirt seyn muß, damit die Ringe verschwinden, wenn man ausdrückt, daß die Gesamtintensität ( $s_0^2 + \sigma_0^2$ ) für  $\operatorname{tg} \gamma' = 0$  und für  $\operatorname{tg} \gamma' = \infty$  denselben Werth hat. Diefes giebt nach den Formeln 32 bis 36, wenn das gesuchte Azimuth  $\varphi$  ist:

$$\begin{aligned} \sin^2 \varphi \frac{\cos^2(m+n)}{\cos^2(m-n)} + \cos^2 \varphi \frac{\cos^2(\mu+\nu)}{\cos^2(\mu-\nu)} \\ = \sin^2 \varphi \frac{\sin^2(m-n)}{\sin^2(m+n)} + \cos^2 \varphi \frac{\sin^2(\mu-\nu)}{\sin^2(\mu+\nu)} \end{aligned}$$

woraus:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\sin(m+n) \cos(m-n)}{\sin(\mu+\nu) \cos(\mu-\nu)} \sqrt{\frac{\sin 4\mu \sin 4\nu}{\sin 4m \sin 4n}}.$$

Wendet man diese Formel auf den eben behandelten Fall an, so ergibt sich  $\varphi = 79^\circ 23'$ , während Brewster sagt: „etwa  $79^\circ 0'$ “.

3. Endlich finden sich S. 462 Beobachtungen über eine Seifenschicht auf Diamant. Die Resultate giebt folgende Tabelle:

Einfallswinkel	Azimuth der Polarisationsebene		
	beobachtet	nach Brewster's Formel	nach meiner Formel
$55^\circ 52'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$	$90^\circ 0'$
60	73 0	74 27	74 7
65	68 30	67 49	67 28
67 43	66 20	65 10	64 50
70	63 30	63 14	64 4
75	59 15	58 23	59 14

Brewster's Formel beruht darauf, dafs er annimmt (S. 463), die zwei Lichtbündel, aus deren Interferenz die Ringe sich bilden, seyen für den vorliegenden Fall senkrecht zu einander polarisirt und darum entsteht keine Interferenz.

VIII. *Ueber die Umstände, unter denen der kohlen-  
saure Kalk sich in seinen heteromorphen Zuständen,  
als Kalkspath, Aragonit und Kreide abscheidet;  
von Gustav Rose.*

(Aus den Monatsberichten der Königl. Preufs. Academie der Wissenschaften  
zu Berlin vom Juli 1860.)

Nachdem der Verfasser in den beiden ersten Theilen seiner Abhandlung über die heteromorphen Zustände der kohlen-sauren Kalkerde <sup>1)</sup> das Vorkommen des kohlen-sauren Kalks und namentlich des Aragonits in der anorganischen und der organischen Natur beschrieben hatte, geht er nun zu den Versuchen über, die er angestellt hat, um wo möglich die Umstände kennen zu lernen, unter denen sich der kohlen-saure Kalk in den drei verschiedenen Zuständen, in denen er auftreten kann, als Kalkspath, Aragonit und Kreide, d. i. als rhomboëdrischer, rhombischer und amorpher kohlen-saurer Kalk, bildet. Er beschreibt jetzt nur einen Theil dieser Versuche, und behält sich die Beschreibung der übrigen bis zu einer andern Gelegenheit vor.

Versuche über das Verhalten des kohlen-sauren Kalks bei hoher Temperatur mit Flußmitteln und für sich.

Wenn man ein Gemenge von gleichen Atomgewichten von kohlen-saurem Natron und kohlen-saurem Kali im Platin-tiegel über der Gaslampe erhitzt und in die Masse, nachdem sie vollkommen in Fluß gerathen ist, einige kleine Messerspitzen von geglühtem Chlorcalcium hineinschüttet, so lösen sich dieselben darin ohne Aufbrausen vollständig auf. Wenn man die geschmolzene Masse, erkalten läßt, und ein Stück davon in Wasser von der gewöhnlichen Temperatur thut, so löst es sich darin nach und nach bis auf einen pulverförmigen Rückstand von kohlen-saurem Kalk auf. Untersucht

1) Vergl. die Abhandlungen der Academie von 1856, S. 1 und von 1858, S. 65.

man d  
weisen  
dafs d  
nach e  
24 St  
Zeit, i  
zusam  
nun K  
W  
in koc  
den R  
dersell  
sich in  
befind  
unter  
unter  
nach u  
kleiner  
spath.  
mit de  
von k  
misch  
handlu  
nalen  
W  
tron  
boëdri  
selbe  
nun b  
komm  
hinzug  
sich d  
lensau  
Result  
gonit  
W  
1) Ve

man denselben unter dem Mikroskop bald nach der theilweisen Auflösung der geschmolzenen Masse, so sieht man, daß derselbe aus lauter ganz kleinen Kügelchen besteht; nach einiger Zeit sind dieselben größer geworden und in 24 Stunden, und in anderen Fällen in noch viel kürzerer Zeit, in lauter schön krystallisirte einzelne oder zu mehreren zusammengehäufte Rhomboëder umgewandelt; sie sind also nun Kalkspath geworden.

Wenn man ein anderes Stück der geschmolzenen Masse in kochendes Wasser wirft, eine Zeit lang kocht, und nun den Rückstand unter dem Mikroskop untersucht, so besteht derselbe aus kleinen Prismen von Aragonit, unter welchen sich in der Regel wohl einzelne Rhomboëder von Kalkspath befinden, aber keine Kugeln. Läßt man den Rückstand unter der Lösung oder wenn man diese abgegossen hat, unter reinem Wasser stehen, so ändern sich die Prismen nach und nach in eine reihenförmige Zusammenhäufung von kleinen Rhomboëdern um, und bilden nun ebenfalls Kalkspath. Diese Erscheinungen sind also in Uebereinstimmung mit denen, welche man erhält, wenn man die Auflösungen von kohlensaurem Natron und Chlorcalcium miteinander mischt, und wie sie von dem Verfasser in seiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand in Poggendorff's Annalen <sup>1)</sup> beschrieben sind.

Wenn man in das geschmolzene kohlensaure Kali-Natron etwas *zerriebenen Kalkspath* oder auch kleine *rhomboëdrische Bruchstücke von Kalkspath* thut, so löst sich derselbe darin vollständig und ohne Brausen auf, und giebt nun bei der Auflösung in kaltem und heißem Wasser vollkommen dieselben Erscheinungen, als hätte man Chlorcalcium hinzugesetzt, und wie sie so eben beschrieben sind. Da sich der hinzugesetzte Kalkspath in dem geschmolzenen kohlensauren Kali-Natron ganz auflöst, so ändert es in den Resultaten auch nichts, ob man statt des Kalkspaths, Aragonit oder Kreide hinzusetzt.

Wenn man *oxalsauen Kalk* bei schwacher Rothgluth

1) Von 1837 Bd. 42, S. 354.

erhitzt, so ändert sich derselbe, nachdem das Wasser, welches er enthält, entwichen ist, unter Erscheinung einer kleinen blauen schnell verlöschenden Flamme von Kohlenoxydgas in kohlensauen Kalk um. Unter dem Mikroskop untersucht, besteht derselbe aus eben solchen kleinen Kügelchen, wie bei den vorigen Versuchen <sup>1)</sup>, und er behält in diesem Fall auch dieses Ansehen, wenn man ihn in Wasser schüttet, und damit stehen läßt, und selbst damit kocht. Er verändert sich nicht in Kalkspath.

Die beschriebenen Versuche hatten also nie rhomboedrischen Kalk unmittelbar geliefert; da derselbe aber nach den bekannten schon im Jahre 1804 angestellten Versuchen von James Hall gebildet wird, wenn man Kreide oder dichten Kalkstein einer hohen Hitze bei hohem Drucke aussetzt, so beschloß der Verfasser diese zu wiederholen, wozu Hr. Werner Siemens ihm mit großer Bereitwilligkeit die Hand bot. Hr. Siemens stampfte trockne Schlämmkreide in ein Stück eines Flintenlaufes ein, verschloß dasselbe an beiden Enden hermetisch, setzte es dem Feuer eines von ihm neu construirten Gasofens aus, in dem man größere Massen Platins mit Leichtigkeit schmelzen kann. Während des Versuches platzte der Lauf, an der Spalte erschien eine kleine blaue Flamme, offenbar von gebildetem Kohlenoxydgas, worauf der Lauf aus dem Ofen genommen wurde. Die angewandte Kreide wurde bei Oeffnung des Laufes zu einer dichten, lichte blaulichweißen, im Bruche schwach glänzenden mit Sprüngen durchsetzten Masse zusammengebacken gefunden, die auf der Oberfläche mit einer dünnen schneeweißen, erdigen, an der dichten Masse scharf abschneidenden Rinde, und auch auf den Sprüngen mit kleinen weißen erdigen Partien bedeckt war. Diese wie auch die Rinde bestanden aus caustischem Kalk; die dichte Masse war aber wie die genaue Untersuchung erwies, in chemischer Hinsicht

- 1) Und wie der oxalsaure Kalk selbst, da derselbe ebenfalls amorph ist, und aus kleinen Kügelchen besteht. Der oxalsaure Kalk verändert, wenn er in kohlensauen umgewandelt wird, unter dem Mikroskop sein Ansehen gar nicht.

nicht verändert, und auch ihrem äusseren Ansehen nach nur scheinbar verschieden, denn unter dem Mikroskop zeigte sie dieselben kleinen Kügelchen, und durchaus dieselbe Beschaffenheit, wie die ungeglühte Kreide. Die angewandte Kreide war also durch das Glühen in dem verschlossenen Flintenlauf wohl etwas zusammengebacken, sonst aber wesentlich nicht verändert, und keinesweges Kalkspath geworden.

Als der Versuch mit kleinen rhomboëdrischen Stückchen Kalkspaths wiederholt wurde, mußte er wieder unterbrochen werden, da auch diesmal der Flintenlauf platzte. Herausgenommen, waren die kleineren Stücke mit Beibehaltung ihrer Form ganz in caustischen Kalk umgeändert, die grösseren nur auf der Oberfläche, das Innere war, ungeachtet es doch einer grossen Hitze eine beträchtliche Zeit ausgesetzt gewesen, unverändert geblieben, und schnitt wieder an der weissen erdigen Masse der Oberfläche scharf ab.

Dasselbe beobachtete der Verfasser auch unter andern Verhältnissen. Hr. Mitscherlich hatte ihm Kalksteinstücke von Rüdersdorf mitgetheilt, die durch den Kalkofen gegangen, ohne, weil sie zu gross waren, völlig durchgebrannt worden zu seyn. Sie hatten einen Kern von ungebranntem Kalk behalten, der aber, wie die Untersuchung ergab, völlig unveränderter dichter Kalkstein war, wie der nicht im Ofen gewesene Kalkstein.

Es scheint daher aus diesen Versuchen wohl hervorzugehen, *dass Kreide und dichter Kalkstein durch hohe Temperatur in verschlossenen Räumen sich in deutlich krystallinischen Kalkspath nicht umändern lassen, und überhaupt der rhomboëdrische kohlensaure Kalk auf sogenanntem trocknen Wege sich nicht bildet.* Vergleicht man genau die Beschreibung der Versuche Hall's <sup>1)</sup> sowie auch die, welche Buchholz <sup>2)</sup> später über diesen Gegenstand anstellte, so wird es sehr wahrscheinlich, dass auch sie nichts anders als der Verfasser erhalten und die zusammengebackene sonst

1) Gehlen: Neues allgem. Journ. d. Chem., Bd. 5, S. 287.

2) Gehlen: Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. 1, S. 271.

aber unveränderte Kreide für krystallinischen Marmor gehalten haben. So häufig man die Versuche von Hall auch angeführt, und zur Erklärung geologischer Erscheinungen, so wie zur Aufstellung ganzer Theorien benutzt hat, so waren sie doch eigentlich nie wiederholt und bestätigt <sup>1)</sup> und die von dem Verfasser angestellten Versuche zeigen, wie voreilig jenes Verfahren gewesen ist. Allerdings ist nicht zu läugnen, daß an der Gränze mit dem Granit und Basalt der dichte Kalkstein und die Kreide öfter verändert und in Marmor umgeändert sind, wie am Paradiesbacken bei Drammen in Norwegen und bei Belfast in Irland, aber man kann die Umänderungen nicht der bloßen Hitze zuschreiben, und es müssen offenbar noch andere Agentien mitgewirkt haben; Folgerungen, zu denen Bischof, wenn auch auf andern Wege, ebenfalls gekommen ist <sup>2)</sup>.

Versuche mit einer Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser.

Der Verfasser bediente sich zu diesen Versuchen einer Auflösung, die von Hrn. Soltmann in seiner Anstalt künstlicher Mineralwasser dargestellt und ihm bereitwilligst zur Verfügung gestellt war.

Wenn man eine solche Auflösung in ein großes Becherglas gießt, und in dem Zimmer bei der gewöhnlichen Temperatur ruhig stehen läßt, so bildet sich bei der nur allmählich und langsam stattfindenden Gasentwicklung, die 6 bis 8 Tage anhält, auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne Decke, und am Boden ein schwacher Bodensatz von neutralem kohlensauren Kalk.

Betrachtet man die Decke unter dem Mikroskop, so sieht man, daß sie entweder nur aus sehr vollkommen ausgebildeten und verhältnißmäßig großen Haupthomboëdern von *Kalkspath* besteht, oder mit größeren und kleineren

1) Buchholz machte seine Beobachtung nur zufällig bei der Bereitung von caustischem Kalk aus Kreide, die bei dem Versuche nicht durchgebrannt worden war.

2) Lehrbuch der chemischen u. physikalischen Geologie Bd. II, S. 1019.



Scheiben gemengt ist, die eine runde, oder mehr noch einen welligen Rand und in dem Mittelpunkt eine kleine Kugel oder ein kleines Rhomboëder, was oft schwer zu entscheiden ist, enthalten <sup>1)</sup>).

Der Bodensatz besteht nur aus ganz kleinen Kugeln, die sich in diesem Fall, ohne sich zu verändern, durch ein Filtrum von der Flüssigkeit trennen, und darauf trocknen lassen, so daß sie aufbewahrt werden können; er ist also *Kreide*.

Gießt man die Auflösung des kohlensauren Kalks in ein Becherglas und stellt dasselbe in den geheizten Stubenofen, so findet sogleich eine starke Gasentwicklung statt, die 6 bis 8 Stunden dauert, und nun ebenfalls die Bildung einer Decke auf der Flüssigkeit und eines Bodensatzes zur Folge hat. Die Decke besteht aber nun vorzugsweise aus spiefsigen Krystallen von *Aragonit*, die oft stern und büschelförmig zusammengruppirt sind, und neben diesen aus sechsseitigen Tafeln, die mehr oder weniger regelmässig ausgebildet, nicht selten aber sehr nett sind. In einigen Fällen sind auch einige Kalkspathrhomboëder darunter, doch ist dieß in der Regel nicht der Fall.

Der Bodensatz besteht aus nichts anderem als aus den Hauptrhomboëdern des *Kalkspaths*, die nicht so groß sind wie die, welche sich bei der gewöhnlichen Temperatur an der Decke bilden, aber auch sehr gut ausgebildet sind. *Aragonit*prismen oder *Kreidekugeln* befinden sich darunter nicht. *Kalkspath bildet sich also hier auch bei höherer Temperatur*, aber er bildet sich nicht bloß an dem Boden des Becherglases, denn auch die an der Decke sich bildenden sechsseitigen Tafeln sind für nichts anderes als *Kalkspath* und nicht etwa für wasserhaltigen kohlensauren Kalk zu halten, da sie über der Spirituslampe so stark erhitzt, daß das Wasser entweichen müßte, sich nicht ver-

- 1) Die bloßen Rhomboëder bilden sich vorzugsweise aus concentrirteren, die Gemenge mit den Scheiben in weniger concentrirten Flüssigkeiten; daher letztere stets neben den Rhomboëdern bei der sich bildenden zweiten Decke entstehen, wenn man die erste abgehoben hat.

ändern. Auf eine gleiche Weise verhalten sich auch die Scheiben an der Decke der kalten Auflösung, daher auch sie für Kalkspath zu halten sind. Die Scheiben und Tafeln bilden sich immer nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit, was für ihre Entstehung eine Bedingung zu seyn scheint.

Dampft man die frische Auflösung in einer Platinschale ab oder ein, so erhält man die schon in des Verfassers erster Abhandlung in Poggendorff's Annalen beschriebenen Erscheinungen, Aragonitprismen und Rhomboëder, Scheiben und sechsseitige Tafeln von Kalkspath <sup>1)</sup>, welche beide letztern aber hier ein oft untereinander sehr verschiedenes Ansehen haben; zuweilen haben sie ganz das Ansehen von Schneesternen, oder den regelmäfsig baumförmigen Gestalten Werner's, bald sind sie Scheiben mit rundem oder welligem Rande, bald sind sie ganz blattförmig. Bei den Sternen und Scheiben ist der Kern in der Mitte oft ganz ringförmig, und bei den blattförmigen Gestalten sitzt dieser oft ganz an der Seite, und die Blätter selbst haben sich oft an Aragonitnadeln, die in diesem Falle oft sehr gekrümmt sind, angelegt, was immer anzeigt, dafs sie sich später als diese gebildet haben.

*Durch die Verdunstung einer Auflösung des kohlensauren Kalkes bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur kann man also alle drei Zustände erhalten, in denen sich der kohlensaure Kalk bildet; bei der Verdunstung in der gewöhnlichen Temperatur erhält man an der Oberfläche der Auflösung Rhomboëder, oder Rhomboëder und Tafeln von Kalkspath, an dem Boden Kugeln von Kreide; bei der Verdunstung in höherer Temperatur an der Oberfläche Prismen von Aragonit und Tafeln von Kalkspath, und an dem Boden nur Rhomboëder von Kalkspath.*

Bildung von Kalkspath auf nassem Wege bei höherer Temperatur.

Da Kalkspath am Boden des Gefäßes entsteht, wenn man die Auflösung von kohlensaurem Kalk in den geheiz-

1) Vgl. auch darüber die erste Abhandlung des Verf. Taf. IV, Fig. 10.

ten Stubenofen stellt, so sieht man, daß sich derselbe unter Umständen auch bei höherer Temperatur bildet. Eine solche Bildung von Kalkspath findet aber unter ähnlichen Verhältnissen auch auf andere Weise statt. So z. B. wenn man eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Natron mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt und die entstandene milchige Flüssigkeit gleich darauf kocht; man erhält auf diese Weise nur Rhomboëder von Kalkspath ohne die geringste Menge von Aragonit, dagegen wenn man die Fällung von neutralem kohlensaurem Natron durch Chlorcalcium kocht, man nur Aragonit oder Aragonit mit nur geringen Mengen von Kalkspath erhält. Ferner wenn man eine heisse Auflösung von Chlorcalcium in Wasser mit reinem Ammoniak versetzt, und in den geheizten Stubenofen stellt. Durch Anziehung von Kohlensäure bildet sich dann bald eine Decke von kohlensaurem Kalk auf der Oberfläche, die aber nur aus kleinen Rhomboëdern von Kalkspath besteht.

Es scheint also, daß sich auf nassem Wege bei höherer Temperatur der kohlensaure Kalk als Kalkspath nur dann abscheidet, wenn er mit einer Atmosphäre von kohlensaurem Gase umgeben ist oder sich unter einer Entwicklung von kohlensaurem Gase abscheidet.

Bestimmung der Temperatur, bei welcher der kohlensaure Kalk sich aus seinen Auflösungen als Kalkspath oder Aragonit ausscheidet.

Um einigermaßen die Temperatur zu bestimmen, bei welcher sich der kohlensaure Kalk aus seiner Auflösung in kohlensaurem Wasser als Kalkspath oder Aragonit ausscheidet, wurde Wasser in einer großen Silberschale bei einer bestimmten Temperatur erhalten, und die Auflösung des kohlensauren Kalks in so kleinen Mengen nach und nach hinzugegossen, daß durch den Zusatz die Temperatur des Wassers sich nicht merklich veränderte, oder sehr bald wieder auf den alten Punkt kam. Es wurde zu jedem Versuche stets eine besondere mit der Auflösung gefüllte Flasche genommen. Nach dem letzten Zusatz wurde das

Wasser noch eine Zeit lang auf der bestimmten Temperatur erhalten, und der Niederschlag sodann abfiltrirt und getrocknet.

1) In kochendem Wasser bildeten sich auf diese Weise fast nur kleine Prismen von Aragonit mit nur sehr wenigen Kalkspathrhomboëdern.

2) In Wasser von  $90^{\circ}$  C. waren die Aragonitprismen etwas gröfser, die Kalkspathrhomboëder aber noch seltener als bei 1.

3) In Wasser von  $70^{\circ}$  C. erschienen die Rhomboëder schon vorherrschend; die Prismen waren offenbar in geringerer Menge enthalten, sie waren ferner gerade, aber kleiner als in 2, auch fanden sich schon einzelne Sterne mit einer kleinen Kugel in der Mitte, oder Blätter, die sich an Aragonitprismen angelegt hatten.

4) In Wasser von  $50^{\circ}$  waren die Rhomboëder in noch gröfserer Menge vorhanden, die Aragonitprismen zwar in geringerer Menge, aber dicker und häufig gekrümmt, Sterne und Blätter von Kalkspath schon ziemlich häufig.

5) In Wasser von  $30^{\circ}$  bildete sich gar kein Aragonit, es entstanden gröfstentheils Rhomboëder von bedeutenderer Gröfse, als bei den früheren Versuchen und auferdem Blätter und Scheiben, die öfter zusammengerollt waren.

Hiernach bildet sich also bei Kochhitze und bei  $90^{\circ}$  vorzugsweise Aragonit; bei niederer Temperatur nimmt die Bildung des Aragonits ab und die des Kalkspaths zu; es bilden sich zuerst neben den Prismen des Aragonits nur Rhomboëder von Kalkspath, bei  $70^{\circ}$  fängt schon neben den Rhomboëdern die Bildung von Sternen und Blättchen an; diese nimmt von nun an zu, und ist am stärksten bei  $30^{\circ}$ , wo die Aragonitbildung ganz aufgehört hat. Kugeln ohne Sterne und Scheiben bilden sich auf diese Weise gar nicht. *Hiernach liegt also die Gränze der Aragonitbildung zwischen  $50$  und  $30^{\circ}$  C.*

Hiermit sind noch bei weitem nicht die Versuche erschöpft, die der Verfasser zur Ermittlung der Umstände,

unter denen die verschiedenen heteromorphen Zustände des kohlensauren Kalks sich bilden, angestellt hat und noch fortsetzt; er enthält sich daher für jetzt noch weitere Resultate als die schon angeführten aus den angegebenen Versuchen zu ziehen, da dieß zweckmäßiger bei der bald stattfindenden Beendigung dieser Untersuchung erfolgen wird.

---

IX. *Beiträge zur Kenntniß der Constitution der Zuckersäure und der Weinsäure;*  
von W. Heintz.

---

In seiner Abhandlung über die Bildung von Weinsäure aus Milchzucker und Gummi <sup>1)</sup>, welche so reich ist an interessanten neuen Thatsachen, widerspricht Liebig einer Angabe, welche ich in meiner Inauguraldissertation *de acido saccharico ejusque salibus*, meiner organisch-chemischen Erstlingsarbeit, welche auch in diesen Ann. Bd. 60, S. 315 abgedruckt ist, gemacht habe. Dieß hat mich veranlaßt, die Frage über die Constitution der Zuckersäure noch einmal aufzunehmen, wobei ich zu den in dem Folgenden enthaltenen Resultaten gelangt bin, welche nur zum Theil den von Liebig ausgesprochenen Ansichten entsprechen.

Die Zuckersäure, welche von Scheele entdeckt und für Aepfelsäure gehalten, von Doebereiner <sup>2)</sup> für eine eigenthümliche Säure erklärt und mit dem Namen Zuckersäure belegt, von Guérin Varry <sup>3)</sup> unter dem Namen Hydroxalsäure beschrieben, dann von Erdmann <sup>4)</sup> für eine Modification der Weinsäure gehalten worden ist, wurde,

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 1\*.

2) Doebereiner zur pneumatischen Chemie Bd. 2, S. 34.

3) Ann. d. Pharm. Bd. 8, S. 24\*.

4) Ann. d. Pharm. Bd. 21, S. 1\*.

nachdem Hefs <sup>1)</sup> der hypothetischen wasserfreien Säure die Zusammensetzung  $O^6 H^4 O^7$  beigelegt hatte, woraus ihre Isomerie mit der Schleimsäure erschlossen wurde, von Thaulow <sup>2)</sup> für eine fünfbasische Säure erklärt, der im hypothetisch wasserfreien Zustande die Formel  $C^{12} H^5 O^{11}$  zukomme. Schon Hefs <sup>3)</sup> zeigte, daß die Behauptung Thaulow's von der Fünfbasicität der Zuckersäure, die übrigens einzig und allein auf je eine Analyse zweier besonders dargestellten Portionen desselben Bleisalzes gegründet war, sich nicht experimentell bestätigen lasse, weil man, der Darstellungsmethode seines fünfbasischen Bleisalzes folgend, Salze von ganz verschiedener Zusammensetzung erhalte, je nachdem man das essigsaure Bleioxyd in geringerem oder größerem Ueberschuß anwendete, das Gemisch kürzere oder längere Zeit kochte, eine Thatsache, die ich in meiner oben citirten Abhandlung vollkommen bestätigt fand, und die auch durch die folgenden Versuche bestätigt wird. Hefs erklärte die Thatsache der Bildung eines an Bleioxyd so reichen Salzes, wie es Thaulow analysirt und auch er selbst dargestellt hat, durch eine Veränderung der Zuckersäure. Es gelang ihm nämlich nicht, aus der durch Schwefelwasserstoff aus diesem Bleisalz abgeschiedenen Säure das leicht krystallisirbare saure Kalisalz der Zuckersäure wieder zu gewinnen. In der That hatte Thaulow wunderbarer Weise versäumt den Nachweis zu führen, daß das vermeintliche fünfbasische Bleisalz die Zuckersäure noch unverändert enthalte, was offenbar zuvor hätte geschehen müssen, wenn eine so außergewöhnliche Behauptung, wie die der Fünfbasicität einer Säure, aufgestellt werden sollte.

Bei meinen Versuchen über dieses Bleisalz fand ich, Hefs entgegen, daß wirklich aus der durch Schwefelwasserstoff daraus abgeschiedenen Säure saures zuckersaures Kali wieder gewonnen werden kann. Es war daher die

1) \*Ann. d. Pharm. Bd. 26, S. 1\*.

2) Ann. d. Pharm. Bd. 27, S. 113\*.

3) Ann. d. Pharm. Bd. 30, S. 302\*.

Beantwortung der Frage, welche Constitution ihm zugeschrieben werden müsse, von Neuem von Interesse.

Das von mir damals dargestellte Bleisalz hatte folgende Elementarzusammensetzung;

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	10,89	10,82	—
Wasserstoff	1,17	1,17	—
Sauerstoff	11,82	11,86	—
Bleioxyd	76,12	76,15	76,22
	100.	100.	

Bei der Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff hatte ich eine Flüssigkeit erhalten, die schwach den Geruch nach Essigsäure besaß. Das daraus gewonnene Destillat gab in der That, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die bekannte Reaction mit Eisenchlorid und setzte auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul Krystalle ab, die ganz denen des essigsauren Quecksilberoxyduls gleich erschienen. Diefs führte mich zu der Annahme, ein Gehalt an essigsaurem Bleioxyd müsse die abnorme Zusammensetzung des Salzes bedingt haben. Allein in diesem Falle hätte ich auf sechs Atome Kohlenstoff mehr als vier Atome Wasserstoff gefunden haben müssen, während ich etwas, aber freilich nur unbedeutend weniger erhalten hatte. Bei fernerer Untersuchung des von mir dargestellten Salzes fand ich darin merkliche Mengen Kohlensäure, und nun glaubte ich, die oben angegebenen elementaranalytischen Resultate durch die Annahme genügend erklären zu können, daß das Salz ein Gemisch von zuckersaurem, kohlensaurem und essigsaurem Bleioxyd wäre.

Eine indirecte Bestätigung der Gegenwart der Essigsäure in dem Niederschlage war mir die Entdeckung eines constant zusammengesetzten zucker-salpetersauren Bleioxydes von der Formel  $(C^{12}H^8O^{14} + 2PbO) + 2(NO^5 + PbO)$ , einer Verbindung, welche neuerdings auch Liebig<sup>1)</sup> beobachtet hat.

Liebig bestreitet jetzt die Gegenwart von Essigsäure

1) A. a. O. S. 10\*.

in dem Thaulow'schen Salze, während er die der Kohlensäure, freilich nur in sehr geringer Menge, bestätigt, und belegt dieß durch Versuche. Da ich der Richtigkeit meiner Angabe, daß in dem von mir untersuchten Salze Essigsäure enthalten war, vollkommen gewiß war, so schien es mir wahrscheinlich, daß der Niederschlag nur unter gewissen, noch unbekannten Umständen Essigsäure enthalten möchte, wenn man aber genau nach der von Liebig angewendeten Methode verfährt, davon frei erhalten wird.

Um zuerst die Ueberzeugung zu gewinnen, daß Liebig's Angabe richtig ist, stellte ich das Salz genau nach seiner Vorschrift dar, wendete aber möglichste Vorsicht an, um die Aufnahme von Kohlensäure zu verhindern. Zu dem Ende filtrirte ich in eine kochend filtrirte und stets im Kochen erhaltene Lösung von 80 Grm. essigsäuren Bleioxyds die ebenfalls kochende Lösung von 10 Grm. sauren zuckersäuren Ammoniaks allmählich ein und liefs die Mischung, während die Schale gut zugedeckt war, drei Stunden lang stark kochen. Als darauf das Kochen unterbrochen wurde, senkte sich der weiße, pulverige Niederschlag schnell zu Boden. Die überstehende Flüssigkeit ward sogleich, ohne daß das Deckglas entfernt wurde, abgegossen, und ausgekochtes, noch kochend heißes Wasser zu dem Rückstande hinzufiltrirt. Nachdem diese Mischung von Neuem einige Zeit gekocht hatte, ward sie wiederum decanthirt, und dieß noch dreimal wiederholt. Dann ward der Niederschlag auf ein Filtrum gebracht, und so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gebräunt wurde. Ein Theil des Niederschlags ward dann gepreßt, getrocknet, und nachdem die vollkommene Abwesenheit der Kohlensäure festgestellt war, der quantitativen Analyse unterworfen, wobei folgende Resultate erhalten wurden.

I. 0,8017 Grm. desselben hinterliefsen 0,6097 Grm. Bleioxyd und 0,0303 Grm. Blei. Im Ganzen waren also in der angewendeten Substanz 0,6423 Grm. oder 80,12 Proc. Bleioxyd.



II. 0,6063 Grm. lieferten 0,3453 Grm. Bleioxyd und 0,1301 Grm. Blei. Hiernach enthält die Substanz 0,4855 Grm. oder 80,08 Proc. Bleioxyd.

III. 0,7619 Grm. gaben 0,2546 Grm. Kohlensäure, 0,0412 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,4735 Grm. Bleioxyd und 0,1266 Grm. Blei, entsprechend 0,06944 Grm. oder 9,11 Proc. Kohlenstoff, 0,00458 Grm. oder 0,60 Proc. Wasserstoff und 0,6099 Grm. oder 80,05 Proc. Bleioxyd.

Diese Analysen lehren, dafs ich ein ganz eben so zusammengesetztes Salz, wie Liebig unter Händen hatte, wie folgende Zusammenstellung ersichtlich macht.

	I.	II.	III.	nach Liebig.
Kohlenstoff	—	—	9,11	9,04
Wasserstoff	—	—	0,60	0,63
Sauerstoff	—	—	10,24	10,33
Bleioxyd	80,12	80,08	80,05	80,00
			<hr/> 100.	<hr/> 100.

Der nicht getrocknete Theil des erhaltenen Bleisalzes, der etwa noch 30 Grm. betragen mochte, wurde durch Schwefelwasserstoff vollkommen zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat eine Nacht bei sehr gelinder Wärme sich selbst überlassen. Es roch nicht nach Essigsäure. Bei der Destillation ging allerdings ein schwach saures Wasser über, das aber so wenig Säure enthielt, dafs, als bis zur Syrupdicke des Rückstandes abdestillirt war, schon einige Tropfen Barytwasser genügten, um die Säure des Destillats zu sättigen. Beim Verdunsten der neutralen Flüssigkeit blieb eine nur äufserst geringe Menge eines Salzes zurück, die nur zu einigen wenigen Reactionsversuchen benutzt werden konnte. Zunächst vermuthete ich, eine Spur der kochenden Flüssigkeit möchte übergespitzt seyn. Indessen nach Zusatz von Schwefelsäure zu einer Probe erzeugte ein der Mischung genäherter mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteter Glasstab merkliche Nebel, so dafs die Gegenwart einer flüchtigen Säure entschieden angenommen werden mufs. Ferner auf Zusatz von Silberlösung und Ammoniak zu einer anderen Probe entstand beim Kochen allerdings eine Schwär-

zung durch ausgeschiedenes Silber, aber kein Silberspiegel, welcher unter diesen Umständen durch die Zuckersäure gebildet wird. Dieselbe Reduction trat übrigens auch ohne den Ammoniakzusatz ein. Die Lösung reducirte auch Quecksilberchlorid im Kochen zu Quecksilberchlorür, so dafs man versucht ist, die Gegenwart von Ameisensäure in diesem Salze zu vermuthen, während Essigsäure darin nicht angenommen werden darf. Weitere Versuche waren unmöglich, da das Material durch diese wenigen schon mit nur äußerst geringen Mengen angestellten vollkommen consumirt war.

Hiernach ist Liebig's Angabe gegründet, wonach man nicht annehmen darf, das nach seiner Methode dargestellte Salz enthalte Essigsäure oder eine wesentliche Menge einer flüchtigen organischen Säure. Die Frage, wie es zugeht, dafs das früher von mir untersuchte Bleisalz, welches freilich eine andere Zusammensetzung besafs, als das nun von Liebig und mir analysirte, Essigsäure enthielt, während dieses doch frei davon ist, kann ich jetzt nicht mehr mit Bestimmtheit beantworten, da nach 16 Jahren der Verlauf der Untersuchung im Einzelnen mir nicht mehr im Gedächtnifs seyn kann. Indessen scheint es mir nach den Beobachtungen, welche ich neuerdings gemacht habe, wahrscheinlich, dafs sich bei meinem Versuch anfangs das später zu erwähnende in der Kochhitze zusammenklebende Bleisalz gebildet hatte, welches bei nicht hinreichend anhaltendem Kochen nicht vollkommen in das pulverige Salz umgewandelt worden war, und selbst nach dem Auswaschen noch wesentliche Mengen der viel essigsaures Bleioxyd enthaltenden Mutterlauge einschlofs. Tieferes Interesse hat diese Frage auch nicht mehr, da von Liebig der Beweis geführt ist, dafs ein sehr basisches Bleisalz der Zuckersäure existirt, welches von Essigsäure ganz frei ist und daher durch die Annahme, diese Bleisalze seyen Gemische von zucker-, kohlen- und essigsaurem Bleioxyd, ihre Zusammensetzung entschieden nicht erklärt werden kann.

Wichtig aber ist nun, zu ermitteln, welche Constitution

das nach Liebig's Methode dargestellte und nach seiner Meinung constant zusammengesetzte Bleisalz eigentlich habe. Zunächst ist die Frage zu stellen, ob die Zuckersäure darin noch enthalten ist, ob also sie selbst oder eine charakteristische Verbindung derselben daraus wieder dargestellt werden kann. Wie schon oben erwähnt, hatte Hefs das Gegentheil behauptet, mir aber war es gelungen, aus dem von mir früher analysirten Salze saures zuckersaures Kali wieder zu erhalten. Liebig hat dagegen diesen Körper aus seinem Bleisalz nicht wieder erzeugen können.

Aus dem Rückstande der oben erwähnten Destillation, welcher bei dieser Operation übriges braun geworden war, gelang es mir mit Leichtigkeit bedeutende Mengen sauren zuckersauren Kalis mit allen seinen Eigenschaften wieder zu gewinnen. Es bedurfte nur der Neutralisation der Hälfte dieser Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und des Zusatzes der anderen Hälfte um sofort braun gefärbte Krystalle desselben abzuscheiden, die durch Umkrystallisiren mit Thierkohle leicht rein weiß erhalten wurde. Zum Ueberflusse habe ich dieses Salz der Analyse unterworfen, und folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2105 Grm. desselben lieferten 0,2055 Grm. Kohlensäure, 0,0712 Grm. Wasser. Weil sich das Salz außerordentlich aufbläht, wenn es erhitzt wird, so konnte das Kali nicht in dem Schiffchen, in welchem es in das Verbrennungsrohr gebracht war, gewogen werden. Deshalb wurde es durch eine besondere Probe bestimmt. Der Gehalt des dabei erhaltenen kohlensauren Kalis an Kohlenstoff muß den aus der Kohlensäure berechneten Kohlenstoffprocenten hinzugerechnet werden. 0,3214 Grm. hinterließen 0,0884 Grm. kohlensauren Kalis. Hiernach enthielt das Salz 29,01 Proc. Kohlenstoff, 3,76 Proc. Wasserstoff und 18,76 Proc. Kali.

II, Aus 0,2263 Grm. erhielt ich 0,0637 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 0,04339 Grm. oder 19,18 Proc. Kali.

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	29,01	—	29,02	12 C
Wasserstoff	3,76	—	3,62	9 H
Sauerstoff	48,47	—	48,36	15 O
Kali	18,76	19,18	19,00	1 KO
	<u>100.</u>		<u>100.</u>	

Ich habe also nicht nur aus dem früher von mir analysirten, sondern auch aus dem Bleisalz, welches genau nach der von Liebig angewendeten Methode dargestellt worden war, und auch vollkommen die Zusammensetzung besaß, welche dieser ihm zutheilt, saures zuckersaures Kali wieder darstellen können. Man darf daher wohl annehmen, daß darin Zuckersäure in unzersetztem Zustande enthalten ist.

Liebig leugnet die Möglichkeit nicht, daß dem so sey, trotz seines entgegengesetzten Resultats, weil er meint, die Zersetzung der Zuckersäure bei seinem Versuch könne auch nach ihrer Abscheidung durch die Schwefelsäure beim Sieden vielleicht durch den Einfluß einer kleinen Menge beigemengter Schwefelsäure eingetreten seyn. Daß die Zuckersäure schon beim Sieden in wässriger Lösung ohne Gegenwart von Schwefelsäure etwas zersetzt wird, lehrt mein Versuch, denn die Bräunung der Flüssigkeit ist eben nur dadurch zu erklären. Allein beim Einkochen bis zur Syrupsdicke wird nur so wenig davon zersetzt, daß es mit Leichtigkeit gelingt, einen großen Theil derselben in das reine Kalisalz überzuführen.

Es schien mir von Interesse zu untersuchen, wie sich Zuckersäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verhält, ob sie dadurch vielleicht in der That einer vollständigen Zersetzung unterliegt, und ob die eintretende Umsetzung der Ansicht Liebig's die Zuckersäure sey eine mit einem Kohlehydrat gepaarte Wein- oder Oxalsäure, günstig ist oder ihr widerspricht. Zu dem Ende kochte ich etwa 10 Grm. Zuckersäure mit Wasser, dem 3 Grm. concentrirte Schwefelsäure beigegeben war, 48 Stunden unausgesetzt. Das dabei gewonnene Destillat war gänzlich indif-

ferent gegen Lackmuspapier. Eine flüchtige Säure hatte sich nicht gebildet.

Die von der Destillation rückständige Flüssigkeit war tief braun gefärbt und enthielt einen bedeutenden braunen, amorphen Bodensatz, der aber nicht flockig war, wie die Humussubstanz, welche durch Kochen von Traubenzucker mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entsteht. In der Hitze des kochenden Wassers wird die Substanz dickflüssig. Sie ist harzartig. Denn in absolutem Alkohol löst sie sich bis auf einen sehr geringen Rückstand auf. Aus dieser Lösung wird sie durch Wasser wieder gefällt, wenn sie concentrirt angewendet wird. Sie verhält sich daher entschieden anders als Huminsäure. Aether färbt sie gelb, löst sich darin aber schwerer als in Alkohol. Auch Alkalien lösen sie mit tief brauner Farbe leicht auf. Durch Säuren wird sie aus dieser Lösung als amorpher Niederschlag wieder gefällt. Die Bildung einer harzartigen Substanz aus den Derivaten des Zuckers hat bedeutendes pflanzenphysiologisches Interesse. Deshalb wäre eine nähere Untersuchung dieses Körpers sehr wünschenswerth gewesen. Bis jetzt habe ich aber davon zu geringe Mengen besessen, um die Arbeit nach dieser Richtung hin weiter verfolgen zu können.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem eine Probe den Nachweis geliefert hatte, daß Oxalsäure darin nicht vorhanden war, mit Barythydrat gesättigt. Der erhaltene Niederschlag ward auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde verdunstet, wobei ein brauner Rückstand blieb, der in kaltem Wasser nur zum Theil löslich war. Er wurde deshalb nochmals in Wasser gelöst, die geringe Menge des ungelösten durch Filtration entfernt und nun von Neuem abgedampft, wobei ein brauner amorpher, gummiartiger zerreiblicher Körper rückständig blieb, der nicht frei von Baryt war. Um diesen zu entfernen, löste ich ihn noch einmal in wenig Wasser, und fügte zu der Lösung Alkohol, der eine starke bräunliche Fällung veranlasste, während die Flüssigkeit farblos war. Auf Zu-

satz von Wasser löste sich ein großer Theil des Niederschlags. Das Ungelöste, welches abfiltrirt wurde, enthielt reichlich Baryt; aber das Filtrat enthielt diese Basis ebenfalls. Dieses Filtrat gab mit Kupferchlorid einen schmutzig grünen, durch Kalihydrat blau werdenden aber sich nicht lösenden Niederschlag, der durch Kochen mehr grünlich wurde. Neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd gaben damit Niederschläge, die im Ueberschuß des Lösungsmittels zum Theil löslich waren. Auch Alkohol präcipitirte, wie schon erwähnt, die Flüssigkeit, nach Entfernung des darin enthaltenen Baryts durch verdünnte Schwefelsäure aber nicht mehr.

Nachdem nun die von diesen Versuchen restirende Flüssigkeit auf ein kleines Volum gebracht war, wurde sie mit etwa dem doppelten Volum Alkohol gefällt. Beim Verdunsten des Filtrats im Wasserbade blieb ein Rückstand, welcher aber noch immer reichlich Baryt enthielt und, nochmals in sehr wenig Wasser gelöst, durch Alkohol immer noch gefällt wurde. Die von diesem letzten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde der Verdunstung überlassen. Es blieb nur eine äußerst geringe Menge immer noch Baryt enthaltender Substanz zurück.

Der Niederschlag, welcher zuletzt durch Alkohol entstanden war und der nun keine Zuckersäure mehr enthalten konnte, da das Barytsalz derselben selbst in verdünntem Alkohol unlöslich ist, wurde mit verdünntem Alkohol gewaschen, ausgepreßt und der Analyse unterworfen, obgleich er noch bräunlich gefärbt war. Seine Menge war zu gering, als daß es möglich gewesen wäre, seine Reinigung zu versuchen. Die Analyse lieferte folgende Zahlen.

0,1906 Grm. Substanz lieferten 0,1672 Grm. Kohlensäure und 0,036 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0002 Grm. Kohle und 0,1130 Grm. kohlensaurer Baryt, entsprechend 0,05268 Grm. oder 27,64 Proc. Kohlenstoff 0,004 Grm. oder 2,10 Proc. Wasserstoff und 0,08776 Grm. oder 46,04 Proc. Baryterde.

	Gefunden	Berechnet <sup>a</sup>	
Kohlenstoff	27,64	28,66	8 C
Wasserstoff	2,10	1,79	3 H
Sauerstoff	24,22	23,88	5 O
Baryterde	46,04	45,67	1 Ba O
	100.	100.	

Es versteht sich von selbst, daß ich auf die Formel  $C^8H^3O^5 + BaO$  keinen Werth lege. Einmal war die analysirte Substanz nicht rein, dann aber stimmen auch die gefundenen Zahlen mit den berechneten wenig vollkommen überein. Man sieht aber, daß der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt der Säure dieses Barytsalzes im Verhältniß zum Kohlenstoffgehalt weit geringer ist, als in der Zuckersäure, woraus sie entstand. Diefs erklärt sich am leichtesten durch Kohlensäure und Wasserbildung. Etwa folgende Gleichung könnte die Zersetzung der Zuckersäure unter dem Einfluß der kochenden verdünnten Schwefelsäure bei Luftzutritt deutlich machen:



Wäre die Formel  $C^8H^3O^5$  für das Hydrat dieser Säure wirklich richtig, so besäße sie dieselbe Zusammensetzung, wie die von Boedeker und Struckmann<sup>1)</sup> bei der Oxydation des Milchzuckers in alkalischer Lösung erhaltene Pectolactinsäure. In der That sind die Eigenschaften des Barytsalzes beider Säuren sehr ähnlich. Beide sind nicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, aus dieser Lösung durch Alkohol in Flocken fällbar. Es fanden sich aber auch gewichtige Unterschiede, wie einmal der, daß obiges Barytsalz bei der Fällung durch Alkohol flockig bleibt, das pectolactinsäure Salz aber firnifsartig zusammenklebt, und dann der, daß jenes bei 100° C. kein Wasser zurückhält, dieses dagegen 6 Atome. Die Natur dieser Säure bestimmt auszumitteln, muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Der oben erwähnte Barytniederschlag wurde mit so viel

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 281.\*

verdünnter Schwefelsäure gekocht, daß die filtrirte Lösung etwas Schwefelsäure enthielt. Diese wurde dann vorsichtig mit so viel Barytwasser versetzt, daß die von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit frei sowohl von Baryt als von Schwefelsäure war und nun zur Hälfte mit kohlensaurem Kali gesättigt. Beim Verdunsten der Lösung schieden sich große Mengen sauren zuckersauren Kalis aus, das schwierig zu reinigen war. Es mußte drei Mal mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt werden, bis es ganz weiß war. Bei diesem Umkrystallisiren sorgte ich dafür, daß möglichst wenig des Salzes verloren ging, indem ich stets die Rückstände der Krystallisation nach Möglichkeit zum Krystallisiren zu bringen suchte, um falls die Zuckersäure zum Theil in Weinsäure übergegangen seyn sollte, die Gegenwart dieser an dem zu großen Gehalt wenigstens des letzten Anschusses des reinen Salzes an Kali erkennen zu können.

Die Resultate der Analysen des so gewonnenen Salzes sind folgende:

I. 0,2898 Grm. der zuerst angeschossenen Krystalle hinterließen beim Glühen 0,0802 Grm. kohlen-sauren Kalis, entsprechend 0,05469 Grm. oder 18,87 Proc. Kali.

II. 0,1732 Grm. des letzten Anschusses hinterließen dabei 0,0478 Grm. kohlen-sauren Kalis. Das Salz enthielt also 0,03259 Grm. oder 18,81 Proc. Kali.

Das saure zuckersaure Kali enthält 19,00 Proc. Kali.

Aus diesen Resultaten folgt, daß die Zuckersäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einer ähnlichen Zersetzung unterliegt, wie die ist, welche sie erleidet, wenn sie mit Wasser gekocht wird, daß sie aber selbst durch 48 stündiges Kochen nur zum Theil zersetzt wird. Weinsäure oder Oxalsäure oder ein Kohlehydrat war in den Producten der Umsetzung derselben nicht aufzufinden, dagegen eine durch Kohlensäure und Wasserausscheidung gebildete Säure, deren Barytsalz in Wasser löslich ist.

Selbst bei einer noch weit längeren Einwirkung einer Temperatur von 100° C. auf ein Gemisch von Zuckersäure,



Schwefelsäure und Wasser gelang es mir nicht die ganze Menge der Zuckersäure zu zerstören. Zu diesem Versuch verwendete ich gegen 5 Grm. Zuckersäure, die mit der geeigneten Menge verdünnter Schwefelsäure gemischt in ein Rohr eingeschmolzt wurde. Dieses Rohr wurde dann etwa 120 Stunden der Hitze des kochenden Wassers ausgesetzt. Dann wurde es geöffnet, wobei ein Gas ausströmte, und die darin enthaltene Flüssigkeit stark aufbrauste. Dafs dieses Brausen durch die Gegenwart von Kohlensäure veranlafst war, liefs sich leicht dadurch nachweisen, dafs das Gas durch Kalkwasser getrieben dieses stark trübte.

Durch diesen Versuch wird also bestätigt, was ich oben aus der Zusammensetzung des aus der Zuckersäure durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und nachherige Neutralisation mit Baryt erhaltenen löslichen Barytsalzes geschlossen habe, dafs nämlich bei Bildung der darin enthaltenen Säure aus der Zuckersäure Kohlensäure entwickelt wird.

Die braune Flüssigkeit gab mit einer Lösung von essigsaurem Natron und darauf von schwefelsaurer Kalkerde versetzt keinen Niederschlag, enthielt also keine Oxalsäure. Sie wurde von dem schwarzbraunen, amorphen Bodensatz abfiltrirt, mit kohlensaurem Kali schwach übersättigt und zur Krystallisation des schwefelsauren Kalis verdunstet. Die entstandenen Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt und mit einer geringen Menge kalten Wassers öfters abgespült. Sämmtliche erhaltene Flüssigkeiten wurden gemischt, erhitzt und mit so viel Essigsäure versetzt, dafs die Mischung einen sauren Geruch annahm. Beim Erkalten bildeten sich Krystalle, die durch einmaliges Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle vollkommen rein und weifs erhalten wurden.

Diese Krystalle waren reines saures zuckersaures Kali, was sich theils durch ihre Eigenschaften, theils durch ihre Zusammensetzung leicht feststellen liefs. Die Analyse derselben lieferte folgendes Resultat.

Aus 0,2093 Grm. desselben erhielt ich 0,0583 Grm. koh-

lensauren Kalis entsprechend 0,03974 Grm. oder 18,97 Proc. Kali. Das saure zuckersaure Kali enthält 18,99 Proc. Kali.

Hiernach ist es unzweifelhaft, daß wenn man Zuckersäure mit verdünnter Schwefelsäure selbst 120 Stunden auf 100° erhitzt, zwar ein Theil derselben zersetzt wird, ein anderer bedeutender aber unverändert bleibt.

Wie es nun zu erklären ist, daß es Liebig nicht gelungen ist, aus einer solchen Flüssigkeit die Zuckersäure wieder herzustellen, die er aus einer bedeutenden Menge seines Bleisalzes abgeschieden hatte, ist mir vollkommen räthselhaft. Wenn man seiner Beschreibung der angewendeten Untersuchungsmethode nachgeht, so könnte man freilich zu der Idee kommen, der Grund liege in der Ausführung des Versuchs. Liebig sagt nämlich, er habe die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure, welche zur Entdeckung der Essigsäure der Destillation unterworfen war, zur Hälfte mit Kali neutralisirt, und aus dieser Lösung kein saures zuckersaures Kali mehr erhalten können. Später giebt er zu, es könne darin noch Schwefelsäure gewesen seyn. Nimmt man nun an, es sey neben der Zuckersäure darin so viel Schwefelsäure enthalten gewesen, daß alles Kali an diese gebunden bleiben mußte, so konnte beim Verdunsten kein saures zuckersaures Kali krystallisiren, da die Flüssigkeit nicht dieses Salz, sondern freie Zuckersäure enthielt. Das wäre ein Fehler, den man Liebig unmöglich zutrauen kann. Die Antwort auf die Frage nach dem Grunde unserer verschiedenen Resultate muß ich daher schuldig bleiben.

Bei meinem dritten Versuch, den ich namentlich unternahm, um noch entschiedener zu zeigen, daß unter den Zersetzungsproducten der Zuckersäure durch verdünnte Schwefelsäure weder Wein-, noch Oxalsäure zu finden ist, waren die Resultate durchaus analog. 13 Grm. sauren zuckersauren Kalis wurden mit eben so viel Schwefelsäure, die mit 50 Grm. Wasser verdünnt war, 140 Stunden in ähnlicher Weise gekocht, wie bei dem ersten Versuche. Die Flüssigkeit war braun und hatte braune feste Massen abgesetzt, die in Wasser unlöslich waren, bei 100° C. zu einer dickflüssigen Flüssigkeit

zerflossen, sich in absolutem Alkohol mit tief brauner Farbe lösten etc. etc. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Barythydrat gefällt, um die Hauptmasse der Schwefelsäure zu entfernen und dann filtrirt. Zu der noch eine Spur Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit wollte ich kohlen-saures Kali bis nahe zur Neutralisation hinzusetzen. Es fand sich aber, daß die Flüssigkeit, obgleich sie noch Schwefelsäure enthielt, schwach alkalisch reagirte, weshalb dieß unterblieb. Offenbar war die Zuckersäure in dem Grade zersetzt worden, daß das Kali des sauren zuckersauren Kalis die löslich gebliebene organische Säure übersättigen konnte.

Eine Probe dieser Flüssigkeit gab mit Chlorcalcium und Ammoniak eine Trübung, die aber auf Zusatz von etwas Essigsäure vollkommen verschwand und auch nach längerer Zeit nicht wieder erschien. Oxalsäure war also nicht gebildet worden. Der Rest der Flüssigkeit wurde mit Essigsäure sauer gemacht, auf ein geringes Volum gebracht und nochmals Essigsäure hinzugesetzt. Es krystallisirte freilich dießmal nur eine geringe Menge eines Salzes heraus, welches jedoch alle Eigenschaften des sauren zuckersauren Kalis besaß. Krystalle von Weinstein konnten darin nicht entdeckt werden. Nach einmaligem Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle war es vollkommen rein und weiß. Die Kalibestimmung gab schließlich den Beweis, daß es reines saures zuckersaures Kali war.

0,2038 Grm. des Salzes hinterließen geglüht 0,0567 Grm. kohlen-sauren Kalis, entsprechend 0,03866 Grm. oder 18,97 Proc. Kali.

Durch weiteres Eindampfen der Lösung gelang es bei diesem Versuch nicht, fernere Krystallisationen dieses Salzes zu erzielen. Es schien sich ein sehr lösliches Kalisalz ab-zusetzen, aus dem durch Waschen mit Wasser keine schwer lösliche Verbindung mehr abgeschieden werden konnte.

Um nun diesen Rückstand, der übrigens sauer reagirte, auf zuckerartige Substanzen und auf Weinsäure näher zu untersuchen, extrahirte ich ihn, nachdem er in wenigen Tropfen Wasser zu einem Syrup aufgelöst worden war, mit

Alkohol, wobei eine nicht unbedeutende Menge, eines braunen, klebrigen Körpers zurückblieb. Die Lösung mußte essigsaures Kali und konnte Zucker enthalten. In der That blieb auch beim Verdunsten der Lösung ein zerfließlicher Rückstand, der beim Einäschern kohlen-saures Kali hinterließ aber dabei nicht nach verbranntem Zucker roch. Freilich entstand in einer Probe dieser Lösung, zu der Kalihydrat und eine kleine Menge Kupferoxydlösung gebracht war, obgleich das Kupferoxydhydrat nicht mit blauer Farbe aufgelöst, sondern niedergeschlagen wurde, durch Kochen eine sehr geringe rothgelbe Fällung. Offenbar war etwas Kupferoxydul gebildet worden. Als aber, nachdem die genau neutral gemachte Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt worden war, eine Probe der von dem nicht bedeutenden Niederschlag getrennten, freilich verdünnten Flüssigkeit, nach Entfernung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff, in obiger Weise mit Kupfersalz und Kalihydrat geprüft wurde, war weder Auflösung des gefällten Kupferoxydhydrats, noch Bildung von Kupferoxydul beim Kochen zu bemerken. Demgemäß mußte der das Kupferoxyd reducirende Stoff in dem gefällten Bleisalz enthalten seyn. War dies der Fall, so konnte derselbe nicht eine zuckerartige Substanz seyn. Als dieses Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft worden war, blieb ein brauner Körper zurück, der sich in wenig Wasser, obgleich dieses sich gelb färbte, nicht löste, sondern ölartige Tropfen bildete. Er besaß keinen süßen, sondern vielmehr einen bitterlichen Geschmack. Einige Tropfen Kalihydratlösung lösten ihn sofort zu einer braunen Flüssigkeit auf, die mit wenig Kupfervitriollösung versetzt keine blaue Lösung gab. Beim Kochen aber wurde das gefällte Kupferoxydhydrat braungelb. Es bestätigte sich also, daß nicht ein zuckerartiger Körper, sondern ein anderes ölähnliches Zersetzungsproduct, das wahrscheinlich auch ein Bestandtheil des als dickflüssige Masse aus der ursprünglichen Abkochung des sauren zuckersauren Kalis mit Schwe-

felsäure ausgeschiedenen braunen Körpers bildete, die Ursache der Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul war.

Der Rest der Flüssigkeit, welcher von diesem Bleisalz abfiltrirt worden war, gab mit basisch essigsaurem Bleioxyd nur einen sehr geringen Niederschlag, der in Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Flüssigkeit gab, die bei der Verdunstung eine äußerst geringe Menge derselben, in Wasser schwer löslichen, bitterlich schmeckenden Substanz zurückliefs.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Ammoniak ebenfalls nur einen sehr geringen Niederschlag, der auf dieselbe Weise behandelt, eine noch geringere Menge derselben Substanz lieferte.

Endlich wurde die von diesem Bleisalz abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat im Wasserbade eingedampft, und der vollkommen trockne Rückstand zur Entfernung der darin enthaltenen feuerbeständigen Basen mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt. Darauf ward die breiige Masse mit absolutem Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug mit Wasser gemischt verdunstet, bis der Alkohol entfernt war, und mit Barythydrat die Schwefelsäure herausgefällt. Die filtrirte Flüssigkeit, die nur eine sehr geringe Menge Baryt enthielt, ward zur Trockne verdunstet und der geringe Rückstand, da er noch feuerbeständige Basis enthielt, genau auf dieselbe Weise behandelt, nur dafs Sorge getragen wurde, dafs durch Baryt die Schwefelsäure genau ausgefüllt wurde. Nun wurde von Neuem filtrirt und das Filtrat verdunstet. Es blieb eine nur sehr geringe Menge einer Substanz zurück, die auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine trübe Lösung gab, also noch immer etwas des ölartigen Körpers enthielt. Mit Kalihydrat und Kupfersalz geprüft trat keine Lösung des Kupferoxydhydrats ein, wohl aber eine freilich erst nach langer Zeit merkliche Reduction desselben zu Kupferoxydul beim Kochen.

Die Masse, welche bei der Extraction des Rückstandes

von der Verdampfung der durch Baryt von der Schwefelsäure befreiten ursprünglichen Lösung durch Alkohol ungelöst geblieben war, wurde in Wasser gelöst, mit Barytwasser neutralisirt und dann essigsaurer Baryt hinzugesetzt, bis dadurch kein Niederschlag mehr entstand. Ich machte dann die Flüssigkeit mit Essigsäure ganz schwach sauer und dampfte sie im Wasserbade zur Trockne ein. Auf diese Weise entsteht aus der Zuckersäure neutrale zuckersaure Baryterde, die im Wasser nun fast ganz unlöslich ist. War Weinsäure vorhanden, so mußte auch diese in ein fast unlösliches Barytsalz verwandelt worden seyn.

Die rückständige nicht bedeutende Masse wurde mit wenig kalten Wassers angerieben, auf ein Filtrum gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen, der Niederschlag mit so viel sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, daß die Flüssigkeit noch eine Spur Baryt enthielt und nun filtrirt. Das Filtrat ward mit kohlensaurem Kali ganz schwach übersättigt und gekocht, um noch den Rest Baryt zu entfernen, dann wieder filtrirt und nach Zusatz von Essigsäure auf ein geringes Volum gebracht. Es schieden sich Krystalle aus, deren Menge aber nur gering war. Ihre Form war durchaus die des sauren zuckersauren Kalis. Aus der Mutterlauge entfernte ich durch Alkohol das essigsaurer Kali und brachte das darin nicht lösliche noch mehrmals zum Krystallisiren, wobei niemals Weinsteinkrystalle bemerkt werden konnten. Die Gesamtmenge der gewonnenen Krystalle wurde mit Hülfe von Thierkohle gereinigt und da die aus der farblosen Lösung erhaltenen Krystalle vollkommen die Form des sauren zuckersauren Kalis besaßen, nur die bei der letzten Krystallisation erhaltenen analysirt, weil wenn auch nur sehr wenig Weinsäure vorhanden seyn sollte, doch in dem letzten Anschufs der Krystalle etwas Weinstein enthalten seyn mußte.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1566 Grm. der bei 100° getrockneten Krystalle hinterließen bei der Einäscherung 0,0438 Grm. kohlensaures Kali, entsprechend 0,02986 Grm. oder 19,07 Proc. Kali.

Man sieht, daß auch dieses Salz reines saures zucker-saures Kali war, daß es keinen Weinstein enthielt.

Schließlich war nun noch die Lösung zu untersuchen, welche von dem unlöslichen Barytsalze abfiltrirt worden war. In derselben konnte möglicherweise ein in Alkohol unlöslicher zuckerartiger Körper neben einem löslichem Barytsalz enthalten seyn. Um dies zu untersuchen, fällte ich den Baryt aus dem Salze durch verdünnte Schwefelsäure aus, so daß nur noch eine Spur Baryt in der sauer gewordenen Lösung vorhanden war, dampfte sie zur Trockne ein und versetzte die in wenig Wasser aufgenommene Masse mit absolutem Alkohol, wobei eine Lösung entstand und ein brauner extractartiger Körper ungelöst blieb. Erstere konnte den vermutheten, in Alkohol nicht löslichen zuckerartigen Körper nicht enthalten. Der Niederschlag aber, der von der Alkohollösung getrennt worden war, schmeckte nicht süß, sondern bitterlich und enthielt eine reichliche Menge Kali. Deshalb vermischte ich ihn mit wenig, schwach verdünnter Schwefelsäure, und setzte absoluten Alkohol hinzu, wobei sich ein weißer krystallinischer Körper abschied, der aus reinem schwefelsauren Kali bestand. Ausgewaschen und geglüht schwärzte er sich nicht, färbte sich nur grau. Seine Menge war nur sehr gering. Die alkoholische Lösung war gelb gefärbt und enthielt die gesammte organische Substanz gelöst. Man sieht hieraus, daß es die Basis war, welche die Lösung der organischen Substanz in Alkohol verhindert hatte. Sobald diese entfernt war, löste sie sich darin leicht auf. Jene in Alkohol nicht lösliche Substanz war also ein Kalisalz einer Säure, die in Alkohol löslich ist. Offenbar könnte eine zuckerartige Substanz nicht in der Masse enthalten seyn, denn diese könnte bei Gegenwart freier Säure nicht mit Alkalien verbunden durch den Alkohol gefällt worden seyn. Wäre derselben ein in Alkohol unlöslicher zuckerartiger Körper nur beigemischt gewesen, so hätte er mit dem schwefelsauren Kali durch Alkohol gefällt worden seyn müssen, weil die untersuchte Substanz schon früher aus saurer Lösung durch Alkohol



gefällt worden war, also im ungebundenen Zustande nur einen darin nicht löslichen Zucker enthalten konnte.

Gern hätte ich nun noch die Säure einer genauen Untersuchung unterworfen, die mit Baryt das lösliche Salz bildete und die in den letzt erwähnten Flüssigkeiten enthalten war. Indessen war ihre Menge nur sehr gering, und deshalb vollständige Untersuchung unmöglich. Durch einen Versuch mit Kalihydrat und Kupfervitriol überzeugte ich mich nur noch, daß sie die Fällung des Kupferoxydhydrats nicht verhindert und beim Kochen der Mischung auch nicht die Bildung von Kupferoxydul veranlaßt, ein Umstand, der auch gegen die Gegenwart von dem Zucker ähnlichen Substanzen in derselben spricht.

Nach diesen Versuchen verhält sich die Zuckersäure ganz anders, als die Substanzen, welche man mit dem Namen der Glucoside zu bezeichnen pflegt, und die Liebig mit Zucker gepaarte Verbindungen nennt. Während diese durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Bestandtheile, wovon eine eine zuckerartige Substanz ist, zerlegt und nur durch fernere Einwirkung der verdünnten Säure auf die Producte dieser Spaltung weitere Zersetzungen hervorgebracht werden, wobei dann aus dem Zucker namentlich huminartige Stoffe entstehen, ist in den Producten der Einwirkung jener Säure auf Zuckersäure weder Zucker, noch auch Oxalsäure, noch Weinsäure zu finden, deren Glucosid die Zuckersäure nach Liebig seyn soll, noch auch endlich Stoffe die als Zersetzungsproducte einer oder der andern dieser Substanzen charakteristisch für sie sind. Kohlensäure bildet sich zwar auch bei Einwirkung verdünnter Säure auf Traubenzucker selbst bei Abschluß der Luft, allein die Bildung einer in Alkohol löslichen harzartigen Substanz ist meines Wissens noch nicht bei Einwirkung verdünnter Säuren auf eine zuckerartige Substanz beobachtet worden.

Somit ist die Annahme, die Zuckersäure sey eine mit Zucker gepaarte Weinsäure oder Oxalsäure, unhaltbar. Früher hatte mich die Meinung, Essigsäure ginge leicht in den



Niederschlag mit ein, der sich aus einer Zuckersäure, Essigsäure und Bleioxyd enthaltenden Flüssigkeit ausscheidet, abgehalten, den Niederschlag zu untersuchen, der sich aus einer durch Essigsäure stark sauren Lösung von essigsaurem Bleioxyd durch Zusatz eines löslichen zuckersauren Salzes aussondert. Da nun Liebig nachgewiesen hat, daß diese Ansicht eine irrthümliche war, so durfte ich hoffen, in diesem Niederschlage ein constant zusammengesetztes Bleisalz der Zuckersäure zu finden. Diese Hoffnung ist in der That in Erfüllung gegangen. Löst man nämlich auf der einen Seite einen Theil sauren zuckersauren Ammoniaks, andererseits 4 Theile essigsauren Bleioxyds in warmem concentrirtem Essig (*acetum concentratum* der preussischen Pharmacopoe) und filtrirt jene Lösung noch warm in diese, so entsteht ein weißer, käsig zusammenballender Niederschlag, der in der Kochhitze in eine klebrige Masse zusammengeht, die beim Erkalten einen festen weißen Klumpen bildet, der nicht gut gewaschen werden kann. Wird aber jener käsige Niederschlag nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf ein Filtrum gebracht und mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, so hat man in ihm das zweiatomige Bleisalz der Zuckersäure. Es wurde dreimal dargestellt und analysirt. Das Trocknen dieses Salzes hat große Schwierigkeiten. Wird es bis 100° C. erhitzt, so nimmt es fortdauernd an Gewicht ab, und wird schließlich bräunlich gefärbt. Die ersten Analysen sind mit solchem schon etwas zersetzten Salz ausgeführt, daher der dabei gefundene Bleioxydgehalt zu groß ausgefallen ist. Bei der folgenden Analyse wurde das Salz nur bis 80° C. erhitzt. Nur ganz kurz vor dem Beginn der Analyse ward die Temperatur eine halbe Stunde bis 100° C. gesteigert. Die Resultate der Analysen sind folgende <sup>1)</sup>).

I. 0,8748 Grm. des Salzes hinterließen im Tiegel 0,4585 Grm. Bleioxyd und 0,0156 Grm. Blei, entsprechend 0,4753 Grm. oder 54,33 Proc. Bleioxyd.

1) Die Analysen dieses Bleisalzes sind von meinem Assistenten Hrn. Otto Siemens ausgeführt worden.

II. a) 0,7749 Grm. lieferten 0,4833 Grm. Kohlensäure und 0,1406 Grm. Wasser. Hiernach enthielt das Salz 0,13181 Grm. oder 17,01 Proc. Kohlenstoff, 0,01562 Grm. oder 2,02 Proc. Wasserstoff.

b) 0,5735 Grm. hinterliessen im Tiegel geglüht 0,2700 Grm. Bleioxyd und 0,0392 Grm. Blei, entsprechend 0,3122 Grm. oder 54,44 Proc. Bleioxyd.

c) 0,4226 Grm. gaben 0,2624 Grm. Kohlensäure, 0,0773 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,1078 Grm. Bleioxyd und 0,1114 Grm. Blei entsprechend 0,07156 Grm. oder 16,81 Proc. Kohlenstoff und 0,00859 Grm. oder 2,03 Proc. Wasserstoff und 0,2278 Grm. oder 53,90 Proc. Bleioxyd.

III. a) Aus 0,3719 Grm. wurden 0,2336 Grm. Kohlensäure und 0,0671 Grm. Wasser gewonnen. Im Schiffchen blieben 0,1200 Grm. Bleioxyd und 0,0748 Grm. Blei zurück. Diefs entspricht 0,06371 Grm. oder 17,13 Proc. Kohlenstoff, 0,00745 Grm. oder 2,00 Proc. Wasserstoff und 0,2006 Grm. oder 53,94 Proc. Bleioxyd.

b) 0,7169 Grm. desselben lieferten 0,4495 Grm. Kohlensäure, 0,1265 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,2958 Grm. Bleioxyd und 0,0842 Grm. Blei, entsprechend 0,12259 Grm. oder 17,10 Proc. Kohlenstoff, 0,01406 Grm. oder 1,96 Proc. Wasserstoff und 0,3865 Grm. oder 53,91 Proc. Bleioxyd.

	I.		II.		III.		berechnet
		a	b	c	a	b	
Kohlenstoff	—	17,01	—	16,81	17,13	17,10	17,35 12 C
Wasserstoff	—	2,02	—	2,03	2,00	1,96	1,93 8 H
Sauerstoff	—	—	—	27,26	26,93	27,03	26,99 14 O
Bleioxyd	54,33	—	54,44	53,90	53,94	53,91	53,73 2 Pb O
				100.	100.	100.	100.

Die Formel für dieses Bleisalz der Zuckersäure ist hiernach  $C^{12}H^8O^{14} + 2PbO$ .

Wenn es als erwiesen zu betrachten ist, dafs in dem Bleisalz, welches 80 Proc. Bleioxyd enthält, die Zuckersäure noch unverändert vorhanden ist, so gewinnt eine

andere Frage ein besonderes Interesse, nämlich die, ob das so dargestellte Salz wirklich constant zusammengesetzt ist, wie Liebig meint, und ob es ein reines zuckersaures Salz ist ohne Beimengung irgend eines aus einem Theil der Zuckersäure erzeugten Zersetzungsproducts.

Da beim Kochen der Zuckersäure mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure entwickelt wird, und dieß auch bei der Erzeugung des Bleisalzes durch die frei werdende Essigsäure bewirkt werden könnte, so war es zunächst nöthig, zu ermitteln, ob aller Kohlenstoff der Zuckersäure sich in dem daraus erzeugten Bleisalze wieder findet, welches so unlöslich ist, daß Blei in dem Waschwasser durch Schwefelwasserstoff nicht nachgewiesen werden kann.

Deshalb stellte ich aus 1,7078 Grm. des sauren Ammoniaksalzes und 17 Grm. essigsauren Bleioxyds das Bleisalz noch einmal nach der Liebig'schen Methode nur mit dem Unterschiede dar, daß die Mischung  $9\frac{1}{2}$  Stunden gekocht wurde, um zugleich zu ermitteln, ob eine längere Dauer der Einwirkung des essigsauren Bleis in der Kochhitze von Einfluß sey auf die Zusammensetzung des erhaltenen Niederschlags. Der Niederschlag konnte nicht durch Dekanthiren gereinigt werden. Ich brachte ihn vielmehr sofort auf ein zuvor mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschenes, wieder getrocknetes und gewogenes Filtrum, wusch ihn mit ausgekochtem Wasser aus, trocknete und wog ihn. Sein Gewicht betrug 6,0939 Grm.

Bei der Analyse dieses Bleisalzes erhielt ich folgende Zahlen:

1,2537 Grm. lieferten 0,4069 Grm. Kohlensäure, 0,0627 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,7841 Grm. Bleioxyd und 0,2081 Grm. Blei. Hiernach besteht das Salz aus 0,11097 Grm. oder 8,85 Proc. Kohlenstoff, 0,00697 Grm. oder 0,56 Proc. Wasserstoff und 0,10083 Grm. oder 80,43 Proc. Bleioxyd.

Die Zusammensetzung desselben ist also folgende:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	8,85	8,73	12 C
Wasserstoff	0,56	0,49	4 H
Sauerstoff	10,16	9,69	10 O
Bleioxyd	80,43	81,09	6 Pb O
	100.	100.	

Das gewonnene Bleisalz war vollkommen frei von Kohlensäure. Essigsäure enthält es auch nicht, und da es in Wasser ganz unlöslich ist, so muß, wenn die Zuckersäure bei der Darstellung desselben ganz unzersetzt bleibt, sein Kohlegehalt derselbe seyn, wie der des sauren zuckersauren Ammoniaks, aus welchem es dargestellt worden ist. Die angewendete Menge des letzteren enthält 0,5417 Grm. Kohlenstoff. Die 6,0939 Grm. des Bleisalzes enthalten aber wie die Analyse lehrt, 0,5393 Grm. Kohlenstoff. Man sieht, daß das Resultat des Versuchs der Theorie so nahe kommt, als immer möglich.

Betrachtet man aber die Resultate der Analyse genauer, so zeigt sich, daß Liebig's Voraussetzung, das von ihm dargestellte Salz besitze eine constante Zusammensetzung dadurch sehr in Frage gestellt wird. Denn einmal ist bei derselben mehr Bleioxyd und weniger Kohlenstoff gefunden worden, als Liebig in seinem Salze angiebt, und dann nähert sich die Zusammensetzung so sehr der Formel  $C^{12}H^4Pb^6O^{16}$ , daß man versucht ist, zu glauben, auch das zuletzt von mir untersuchte Salz möchte noch nicht so viel Bleioxyd enthalten, als die Zuckersäure zu binden vermag.

Um hierüber zur Gewißheit zu kommen, stellte ich das Salz noch mehrmals dar. Bei dem Versuche *A* war die Mischung 12 Stunden, bei dem Versuche *B* zwar nur 5 Stunden, gekocht, aber in dieser Zeit sechsmal zum Brei eingedickt worden. Bei dem Versuche *C* endlich war gegen das Ende des Kochens der Mischung noch basisch essigsaures Bleioxyd hinzugefügt worden.

Die Resultate der mit den so gewonnenen Salzen aus-

geführten Analysen sind in der folgenden Tabelle kurz angegeben.

	A.		B.		C.		berechnet
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	
Kohlenstoff	8,86	8,79	8,87	8,79	—	8,73	12 C
Wasserstoff	0,56	0,57	0,58	0,56	—	0,49	4 H
Sauerstoff	10,22	10,25	10,22	10,15	—	9,69	10 O
Bleioxyd	80,36	80,39	80,33	80,50	80,63	81,09	6 Pb O
	100.	100.	100.	100.			

(Schluss im nächsten Heft.)

### X. *Ueber die Empfindlichkeit des menschlichen Ohres für Höhe und Tiefe der musikalischen Töne; von F. Fessel.*

Das Conservatorium der Musik in Cöln hat jetzt auch die neue Pariser Stimmgabel als Normal-Gabel angenommen; und die hiesige Concertgesellschaft wird ebenfalls in den nächsten Winterconcerten die neue Stimmung einführen.

Von befreundeter Hand wurde mir die von Paris bezogene Stimmgabel zur Verfügung gestellt, weil ich den Wunsch geäußert hatte, eine Gabel von der nämlichen Zuverlässigkeit zu besitzen, wie sie dem hiesigen Conservatorium zu Theil geworden ist.

Bei dem Stimmen der Gabeln befolge ich immer die Scheibler'sche Methode, welche sich bis jetzt als die einzig zuverlässige bewährt hat. Bevor man die Schwebungen nach einem genauen Sekundenpendel beobachtet, stimmt man die Gabeln bekanntlich vorher, so gut als möglich, nach dem Gehöre. Meine Werkzeuge und das Sekundenpendel befanden sich diess Mal in verschiedenen Räumen, und es war daher natürlich, dafs ich der Bequemlichkeit wegen den Versuch machte, die Gabel nach dem Gehöre

fertig zu stimmen. Jedoch wollte mir dies nicht gelingen. Als ich nun mit der größten Sorgfalt alle Nebenumstände ins Auge faßte, kam ich zu dem folgenden merkwürdigen Resultate.

Ich bemerkte, daß die neue Gabel, wenn ich sie nach dem *rechten* Ohre gestimmt, und die Normalgabel an das *linke* gehalten hatte, mit der zum exacten Stimmen benutzten Gabel nach Verlauf einiger Sekunden eine Schwebung zu viel machte; während sie, nach dem *linken* Ohre gestimmt, wobei die Normalgabel an das *rechte* kam, mit der nämlichen Hülfs-gabel zu wenig Schwebungen gab. Die Hülfs-gabel war die <sup>höhere</sup> ~~tiefere~~. Folglich höre ich mit dem rechten Ohre alle Töne etwas höher als mit dem linken.

Ich habe demnächst an meinen musikalischen Freunden Beobachtungen angestellt, und bis jetzt, selbst unter den Musikern von Fach, Niemanden gefunden, dessen beide Ohren für das Taxiren der Höhe und Tiefe musikalischer Töne gleich wären. Durch fortgesetzte Uebung bin ich im Stande, durch ein einfaches Experiment zu entscheiden, welches Ohr einer Person am höchsten hört <sup>1)</sup>. Bis jetzt ist mir in dieser Beziehung noch kein Versuch mißlungen. Die betreffende Person hält in jeder Hand eine sorgfältig gestimmte Normalgabel, und führt nach dem gleichzeitigen Anschlagen abwechselnd bald die eine nach dem rechten, bald die andere nach dem linken Ohre. Ich richte mein rechtes Ohr so, daß es von den beiden zu untersuchenden Ohren gleich weit absteht, während mein linkes Ohr abgewandt und leicht mit der Hand bedeckt ist.

Dasjenige Ohr, bei welchem *mir* die Stimmgabel höher klingt, hört auch alle Töne höher als das andere. Werden die Stimmgabeln gewechselt, so erfolgt sowohl auf Seiten des Hörers, als auf Seiten des Beobachters, genau dieselbe Erscheinung. Soweit meine jetzigen Erfahrungen reichen, hören <sup>2)</sup> die meisten Leute mit dem rechten Ohre höher als mit dem linken.

1) Noch bevor sie selbst sich darüber geäußert hat.

2) Hier in Cöln.

Die Versuche sind so schlagend, daß bis jetzt Niemand denselben widersprochen hat. Ich hatte mich dadurch vor Widerspruch gesichert, daß ich die Herren, deren Gehör ich untersuchte, vorher bat, ihr Urtheil bestimmt abzugeben, bevor ich sie damit bekannt machte, worauf es im vorliegenden Falle ankomme. Diese Vorsicht schien mir nöthig; denn man kann es wahrhaftig keinem Musiker verdenken, wenn er sich gegen die Beschuldigung sträubt, daß er mit beiden Ohren ungleich hören solle. Schliesslich waren doch alle im höchsten Grade erstaunt. Die an mich gerichteten witzigen Bemerkungen und Fragen: Ob man denn in Zukunft vor Anfang eines Concertes jeden Zuhörer untersuchen, und ihm nach dem Ergebniss einen Platz anweisen müsse, um ihn zufrieden stellen zu können, — ob man die Instrumentallisten in zwei Abtheilungen einzutheilen habe, von denen die eine *A<sup>rechts</sup>*, die andere *A<sup>links</sup>* zu stimmen hätte u. s. w. übergehe ich hier. Ich begnüge mich damit, die gefundene Thatsache aufrecht zu erhalten.

Der Grund des ungleichen Hörens ist wahrscheinlich der, daß der äußere Gehörgang durch jeden ins Ohr dringenden Ton nach Art der Schallröhren in Vibration gesetzt wird, und je nach seiner Beschaffenheit die Schwingungszahlen der eindringenden Töne modificirt.

Unwahrscheinlicher wäre die Annahme, daß die Schallstrahlen, bevor sie zum Trommelfell gelangen, einen dünnen Ueberzug desselben durchbrechen müßten, welcher Ueberzug sich allerdings im Laufe der Zeit verändern, und dadurch die ganze Erscheinung umkehren könnte.

Wie sich von selbst versteht, konnte ich bis jetzt hierüber keine Erfahrungen sammeln.

Wenn beim Messen der Schwingungszahlen musikalischer Töne obiger Umstand nicht mit in Betracht gezogen worden ist, so möchten wohl hin und wieder einige bescheidene Zweifel nicht ganz ungerechtfertigt seyn.

Cöln im September 1860.

# **XI. Die constante Kupfer-Kohlenkette; von Julius Thomsen.**

In den gewöhnlichen galvanischen Apparaten dient Zink als positives Glied. Dieses Metall wird von der Säure leicht angegriffen, wenn es nicht entweder chemisch rein oder gut amalgamirt ist. Ist die Schwefelsäure nicht stark verdünnt, so werden die Zinkcylinder bei anhaltendem Gebrauche trotz der Amalgamation stets stark angegriffen, wodurch ein bedeutender Verlust an Metall entsteht; ist die Säure aber stark verdünnt, so wird sie bald gesättigt, und die Wirkung des Apparats geschwächt.

Bei meinen galvanisch-chemischen Untersuchungen benutze ich daher schon seit längerer Zeit einen galvanischen Apparat, bestehend aus *Kupfer* in verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure und 4 Theile Wasser) als positives Glied, und *Kohle* in der von Wöhler und Buff angegebenen Mischung von doppeltchromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser, als negatives Glied. Die elektromotorische Kraft einer solchen Combination ist  $\frac{9}{10}$  derjenigen des Daniell'schen Apparats.

Die Vortheile eines solchen Apparats sind folgende: Das Kupfer wird von der Säure durchaus nicht angegriffen, wenn die Kette nicht geschlossen ist; der Widerstand der Schwefelsäure ist bei der geringen Verdünnung auf ein Minimum reducirt; die Schwefelsäure ist so stark, daß man sie monatelang benutzen kann, ohne daß sie gesättigt wird. Da außerdem die Mischung vom chromsauren Kali und Schwefelsäure geruchlos ist, so bietet die Kupfer-Kohlenkette einen für physikalische Arbeiten in geschlossenen Räumen und für Vorlesungen sehr bequemen Apparat.

In theoretischer Beziehung ist diese Combination sehr interessant; denn da das Kupfer die verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzen kann, so bietet die Kupfer-Kohlenkette ein Beispiel eines kräftigen Apparats, in welchem chemische Wirkung und Elektricitätsentwicklung völlig untrennbar sind.

Kopenhagen, August 1860.